



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

**GRUPO DE DISCIPLINAS DE ECOLOGIA DA
HIDROSFERA**

***CONTRIBUTO PARA A VALORIZAÇÃO DA CONCHA DE
OSTRA COMO SUPLEMENTO ALIMENTAR:
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CONCHA***

ALAÍDE ALVES AGRIPINO

Dissertação apresentada na
Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova
de Lisboa para obtenção do Grau
de Mestre em Tecnologia
Alimentar/ Qualidade

Orientador: Doutora Maria
Fernanda Guedes Pessoa

Lisboa

2009

*“Devemos aprender durante toda a vida, sem
imaginar que a sabedoria vem com a velhice.”*
(Platão)

*“Só sabemos com exactidão o quanto sabemos
pouco; com os conhecimentos vem a dúvida.”*
(Goethe)

“Dedico esta dissertação aos meus pais Severina e José Leão *in memória* que sempre me incentivaram, acreditaram e vibraram muito por todas as minhas vitórias. A vocês dedico mais uma etapa vencida da minha vida”

AGRADECIMENTOS

A Deus por todos os dias ter me dado forças para ultrapassar todas as dificuldades que enfrentei.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

À minha orientadora Fernanda Pessoa, que encarou esse desafio comigo. Obrigada pela segurança, objectividade e tranquilidade em todos os momentos, mesmo nos mais conturbados.

Ao Professor Doutor José Filipe dos Santos Oliveira, professor Catedrático Jubilado, pelo elevado incentivo no decorrer do trabalho e à Professora Benilde Mendes actual responsável pelo grupo de disciplinas de Ecologia da Hidrosfera.

Ao Professor Doutor João Pais, Presidente do Departamento de Ciências da Terra, da FCT/ UNL, por ter autorizado, sem reservas, a utilização do material e equipamento e o espaço laboratorial, sem a qual este trabalho não teria sido possível se realizar.

À Doutora Ana Luísa Fernando, por ter ajudado na leitura dos metais na espectrofotometria de Absorção Atómica.

Ao Engenheiro António Ferreira do IBET/ITQB por ter demonstrado elevado interesse pelo trabalho e ter ajudado na leitura e interpretação dos dados obtidos.

À Professora Doutora Zenaide Carvalho Gonçalves da Silva por ter permitido a utilização do seu laboratório no Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

À técnica do Departamento de Ciências da Terra, Maria Eduarda Gomes Ferreira, por se ter disponibilizado, sempre com agrado, na trituração das conchas.

Um agradecimento muito especial às minhas colegas Luz Fernandes por toda a amizade e incentivo e simpatia e à Anabela Ferreira.

Não quero deixar de agradecer ainda à Rita Braga e Rosa Pinto pelo apoio dado nos trabalhos práticos do laboratório de análises químicas, quando recorri a este laboratório para concretizar as análises necessárias.

Um especial agradecimento ao meu marido, Luís Barros, por toda a paciência e companheirismo durante todo o meu trajecto.

Ao meu bebé Frederico pela alegria e incentivo na continuidade aos meus trabalhos.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a concretização deste trabalho, um muito obrigada.

E não poderia deixar de citar a minha querida mãe Severina Agripino *in memória* que sempre acreditou e me incentivou ao longo da minha vida.

O pó da concha de ostra é constituído maioritariamente por carbonato de cálcio e de acordo com estudos feitos o cálcio a partir deste sal é mais facilmente assimilado pelo organismo humano. O carbonato de cálcio poderá ser a fonte de cálcio na fortificação de alimentos e também no uso como suplemento alimentar. Os principais objectivos deste trabalho foram a caracterização química da concha da ostra em função das espécies e das zonas de crescimento e quantificação do cálcio elementar para possível aplicação como suplemento alimentar na dieta humana. As determinações analíticas de Hg e As no pó da concha da ostra foram realizadas por espectrometria de absorção atómica com gerador de hidretos, enquanto que os restantes metais K, Mn, Ca, Na, Fe, Mg, Al, Zn, Sn, Co, Pb, Ni Cd e Cr foram determinados por espectrometria de absorção atómica (AAS) com chama de protóxido de azoto e lâmpada de cátodo oco. Os resultados revelaram que as amostras apresentaram níveis de concentração acima dos permitidos pelas normas vigentes com relação ao teor de Pb analisado. Todas as análise dos restantes elementos K, Mn, Ca, Na, Fe, Mg, Al, Zn, Sn, Co, tomou-se como parâmetro de avaliação valores apresentados nas referidas bibliografias e foram discutidos de acordo com os resultados obtidos como por exemplo o valor do cálcio orgânico presente na concha da ostra que está entre 96% a 98%.

Palavras-chave : Ostra Portuguesa, *Crassostrea angulata*, *Crassostrea gigas*, pó de concha de ostra, valorização dos subprodutos de ostra, cálcio, espectrometria de absorção atómica, Portugal.

ABSTRACT

The powder of oyster shell is composed mainly of calcium carbonate. According to studies is the calcium from calcium salts the one more easily assimilated by the human body. The calcium carbonate may be the source of calcium in the fortification of foods and also in use as a food supplement. The main objectives of this study were to characterize the chemistry of the oyster shell depending on the species and areas of growth and the quantification of elemental calcium for possible application as a food supplement in human diet. The analytical determinations of Hg and as in the oyster shell powder were measured by atomic absorption spectrometry with the hydride generator, while the other metals K, Mn, Ca, Na, Fe, Mg, Al, Zn, Sn, Co, Pb, Ni, Cd and Cr were determined by atomic absorption spectrometry (AAS) with flame of nitrous oxide and hollow cathode lamp. The results showed Pb concentration levels of the samples above the permitted standards. All analysis of the remaining elements K, Mn, Ca, Na, Fe, Mg, Al, Zn, Sn, Co, was taken as parameter of evaluation in these figures and bibliographies were discussed according to the results such as the value of organic calcium present in the oyster shell that is between 96% to 98%.

Keywords: Portuguese oyster, *Crassostrea angulata*, *Crassostrea gigas*, oyster shell powder, recovery of by-products of oysters, calcium, atomic absorption spectrometry, Portugal.

SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS

Å - Angstron

AAS - Espectrometria de Absorção Atômica

ADA – Associação Dietética Americana

Ag – prata

Al – alumínio

AM 01 a AM 25 – Número atribuído às amostras analisadas

ANOVA – Análise de Variância

As – Arsénio

C – Carbono

Ca – Cálcio

CaCO₃ – Carbonato de cálcio

CaF₂ – Fluoreto de cálcio

CaO – Cal viva

Ca (OH)₂ – Hidróxido de Cálcio

CaSO₄ – Sulfato de cálcio (sulfato cálcico)

CCM – Citrato-maleato cálcico

Cd – Cádmio

Cl – Cloro

Co – Cobalto

(CO₃)²⁻ – ião carbonato

Cr – Crómio

Cu – Cobre

D.P.M. – Domínio Público Marítimo

EDTA – ácido etilenodiaminotetracético

EUA – Estados Unidos da América

F – Flúor

FDA – Food and Drug Administration

Fe – Ferro

H – Hidrogénio
H₂ – Hidrogénio molecular
Hg – Mercúrio
HgO – Óxido de Mercúrio
HNO₃ – Ácido nítrico
H₂O – Água
H₂O₂ – Peróxido de hidrogénio
I – Iodo
K – Potássio
kg – quilograma
 λ – *lambda*
La₂O₃ – Trióxido de lantânio
MeHg – Metil- mercúrio
Mg – Magnésio
MgCO₃ – Carbonato de magnésio
Mn – Manganês
Mo – Molibdénio
N – Azoto (nitrogénio)
N₂ – Azoto molecular
Na – Sódio
NAS – National Academy of Sciences (Academia Nacional de Ciências - EUA)
NIH – National Institute of Health (“Instituto Nacional de Saúde”)
n.d. – não detectado
Ni – Níquel
nm – nanómetro
OMS – Organização Mundial de Saúde
P – fósforo
PIB – Produto Interno Bruto
Pb – Chumbo
RNES – Reserva Natural do Estuário do Sado
ppm – partes por milhão

RDAs – Recommended Dietary Allowances

Se – Selénio

SHIC'08 – “Solvay & Hovione Ideas Challenge”

Sn – Estanho

STI – Índice de Espessamento da concha (ostras)

USDA – US Department of Agriculture (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos)

Zn – Zinco

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Produção da ostra em Portugal	2
1.2. Objectivos	3
1.2.1. Gerais	3
1.2.2. Específicos	3
2. METODOLOGIA	5
2.1. Metodologia de Campo	5
2.1.1. Local e período de amostragem	5
2.1.2. Preparação das amostras	7
2. 2. Metodologia Laboratorial	8
2.2.1. Reagentes	8
2.2.2 Método analítico	8
3. CARACTERIZAÇÃO GERAL DAS ZONAS DE AMOSTRAGEM	11
4. CARACTERÍSTICAS BIOLÓGICAS DAS ESPÉCIES (OSTRA)	19
5. PERFIS TOXICOLÓGICOS DOS METAIS PESADOS	23
5.1. Cádmio	23
5.1.1. Comportamento e Contaminação Ambiental	24
5.1.2. Toxicidade	24

5.2. Crómio	25
5.2.1. Comportamento e Contaminação Ambiental	25
5.2.2. Toxicidade e Essencialidade	26
5.3. Cobre	27
5.3.1. Comportamento e Contaminação Ambiental	27
5.3.2. Toxicidade e Essencialidade	28
5.4. Chumbo	29
5.4.1. Comportamento e Contaminação Ambiental	29
5.4.2. Toxicidade	31
5.5. Mercúrio	31
5.5.1. Comportamento e Contaminação Ambiental	32
5.5.2. Toxicidade	33
5.6. Arsénio	34
5.6.1. Comportamento e Contaminação Ambiental	35
5.6.2. Toxicidade e Essencialidade	35
5.7. Manganésio (Manganês)	37
5.7.1. Comportamento e Contaminação Ambiental	37
5.7.2. Toxicidade e Essencialidade	38
5.8. Níquel	38
5.8.1. Comportamento e Contaminação Ambiental	39
5.8.2. Toxicidade e Essencialidade	39
5.9. Estanho	41
5.9.1. Comportamento e Contaminação Ambiental	41
5.9.2. Toxicidade e Essencialidade	42

5.10. Zinco	43
5.10.1. Comportamento e Contaminação Ambiental	43
5.10.2. Toxicidade e Essencialidade	45
6. O CÁLCIO E SUAS PROPRIEDADES	47
6.1. Propriedades químicas	48
6.2. Propriedades funcionais	48
6.3. Importância nutritiva	49
6.4. Biodisponibilidade do cálcio	50
6.5. Suplementação Nutricional	53
6.5.1. Ingestão recomendada de nutrientes minerais	53
6.5.2. Ingestão de suplementos de nutrientes minerais de acordo com ADA – Associação Dietética Americana	56
6.6. Factores que influenciam na biodisponibilidade do cálcio	57
6.7. Fortificação dos alimentos com cálcio	58
6.7.1. Política de Fortificação de Alimentos	61
6.8. Relação Cálcio <i>versus</i> macro – micro nutrientes em nutrição humana	62
6.8.1. Cálcio <i>versus</i> Ferro	62
6.8.2. Cálcio <i>versus</i> Zinco	64
6.8.3. Cálcio <i>versus</i> Fósforo	65
6.9. Valorização da concha da ostra como fonte de carbonato de cálcio	66
6.10. Valorização da concha da ostra como matéria-prima na indústria	66
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
7.1. Estudos de Biometria	69
7.1.1. Biometria da <i>Crassostrea angulata</i> (Ostra Portuguesa)	69
7.1.2. Evolução do crescimento da espécie <i>C. gigas</i>	70
7.2. Comportamento do cálcio na concha	72

7.2.1. Proporção de cálcio nas amostras analisadas	72
7.2.2. Teores de cálcio em função das zonas de amostragem	73
7.2.3. Comportamento do cálcio na Ostra Portuguesa de acordo com o período sazonal	74
7.2.4. Comportamento do cálcio na Ostra de cultura de acordo com o período sazonal	75
7.3. Comportamento dos outros elementos analisados	77
7.3.1. Magnésio	77
7.3.2. Sódio e Potássio	79
7.3.3. Metais Pesados	82
7.4. Poluição <i>versus</i> Espessamento da concha	88
8. CONCLUSÕES	91
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
10. ANEXO	101

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
Figura 2.1. Banco ostreícola natural do Monte da Pedra (Estuário do Sado)	6
Figura 2.2. Banco ostreícola natural de Roncão (Estuário do Mira)	6
Figura 2.3. Banco ostreícola natural da Ria Formosa (Fuzeta). Imagem extraída do <i>Google Earth</i>	6
Figura 2.4. Vista aérea da Estação de Piscicultura Sapalsado (Esteiro da Marateca, Estuário do Sado). Imagem cedida pelo Sr. Reinaldo Mendonça, antigo técnico responsável da Empresa Sapalsado	6
Figura 2.5. Moinho de crivo utilizado na trituração das conchas de ostras	7
Figura. 3.1. Localização das zonas de amostragem: Estuário do Sado, Estuário do Mira e Fuzeta (Reserva da Ria Formosa). Imagem extraída do <i>Google Earth</i>	11
Figura. 3.2. Localização geral das zonas de amostragem no estuário do Sado (Monte da Pedra e Sapalsado). Imagem extraída do <i>Google Earth</i>	12
Figura.3.3. Localização geral da empresa Sapalsado. Imagem extraída do <i>Google Earth</i>	13
Figura 3.4. Representação esquemática dos tanques da Sapalsado, indicando a localização do ensaio. Planta da piscicultura Sapalsado cedida por Fernanda Pessoa (não publicada)	14
Figura 3.5. Localização do Estuário do Mira, onde se insere um banco ostreícola natural. Imagem extraída do <i>Google Earth</i>	15
Figura 3.6. Localização da zona de amostragem - (Fuzeta) – Reserva da Ria Formosa. Imagem extraída do <i>Google Earth</i>	16
Figura 4.1. Anatomia interna da ostra (Extraído de: www.sagpya.mecon.gov.ar/SAGPyA/pesca/acuicult...)	19
Figura 4.2. Estrutura morfológica da ostra portuguesa. (Extraído de: www.sagpya.mecon.gov.ar/SAGPyA/pesca/acuicult...)	20
Figura 4.3. Estrutura morfológica da ostra japonesa. (Extraída de: www.fao.org/docrep/009/y5720s/y5720s08.htm)	20
Figura 7.1. Evolução do crescimento da ostra da espécie <i>Crassostrea gigas</i> ao longo do ciclo de crescimento	71

Figura 7.2. Evolução do peso total (g) da espécie <i>Crassostrea gigas</i> em função do tamanho (mm) médio individual	72
Figura 7.3. Teor médio de Ca (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função das zonas de amostragem. Legenda: 1. Sado; 2. Mira; 3. Sapalsado; 4. Algarve	73
Figura 7.4. Teores de Ca (mg/kg m.s.) em conchas de <i>Crassostrea angulata</i> (Ostra Portuguesa) provenientes do banco natural do estuário do Sado, no período de Maio a Outubro de 1999	74
Figura 7.5. Evolução do teor médio de Ca (mg/kg m.s.) na concha da ostra de cultura ao longo do ciclo de crescimento	75
Figura 7.6. Evolução do teor de Cálcio (mg/kg m.s.) na concha da ostra de cultura em função do crescimento em tamanho (mm) e peso (g)	76
Figura 7.7. Teor de Magnésio (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função da zona de amostragem	77
Figura 7.8. Teores de Mg (mg/kg m.s.) em conchas de <i>Crassostrea angulata</i> (Ostra Portuguesa) provenientes do banco natural do estuário do Sado, no período de Maio a Outubro de 1999	78
Figura 7.9. Teores de Mg (mg/kg m.s.) em conchas de <i>Crassostrea gigas</i> (Ostra de cultura) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado	78
Figura 7.10. Evolução do teor de Magnésio (mg/kg m.s.) na concha da ostra de cultura em função do tamanho médio individual (mm)	79
Figura 7.11. Evolução do teor de Na (mg/kg m.s.) na concha da ostra. A1 - Teor médio de Na (mg/kg m.s.) em função das zonas de amostragem; A2 – Teor médio de Na (mg/kg m.s.) na concha da Ostra Portuguesa (<i>C. angulata</i>) do banco natural do estuário do Sado entre Maio a Outubro de 1999; A3 – Evolução do teor de Na (mg/kg m.s.) na concha de ostra de cultura (<i>C. gigas</i>) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado	80
Figura 7.12. Evolução do teor de K (mg/kg m.s.) na concha da ostra. A1 - Teor médio de K (mg/kg m.s.) em função das zonas de amostragem; A2 – Teor médio de K (mg/kg m.s.) na concha da Ostra Portuguesa (<i>C. angulata</i>) do banco natural do estuário do Sado entre Maio a Outubro de 1999; A3 – Evolução do teor de K (mg/kg m.s.) na concha de ostra de cultura (<i>C. gigas</i>) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado	81
Figura 7.13. Teor de Manganésio (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função da zona de amostragem	83
Figura 7.14. Teores de Mn (mg/kg m.s.) em conchas de <i>Crassostrea gigas</i> (Ostra de cultura) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado	83

Figura 7.15. Teores de Cr (mg/kg m.s.) em conchas de <i>Crassostrea gigas</i> (Ostra de cultura) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado	84
Figura 7.16. Teores de Pb (mg/kg m.s.) em conchas de <i>Crassostrea gigas</i> (Ostra de cultura) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado	84
Figura 7.17. Teor de Pb (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função da zona de amostragem	86
Figura 7.18. Teor de Ni (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função da zona de amostragem	86
Figura 7.19. Teor de Cr (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função da zona de amostragem	87
Figura 7.20. Teor de Zn (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função da zona de amostragem	87
Figura 7.21. Teores de Ni (mg/kg m.s.) em conchas de <i>Crassostrea gigas</i> (Ostra de cultura) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado	88
Figura 7.22. Índice de espessamento da concha em função do teor de cálcio (mg/kg m.s.) presente na concha da ostra Portuguesa	89

ÍNDICE DE QUADROS

	Pág.
Quadro 2.1. Número das amostras analisadas e local de amostragem	5
Quadro 2.2. Parâmetros de avaliação (Concentração padrão, comprimento de onda, taxa de fluxo, limite de detecção e factor de diluição) dos teores dos metais utilizados no processo analítico	9
Quadro 4.1. Sinonímia das espécies pertencentes a Família Ostreidae	22
Quadro 6.1. Principais fontes e conteúdos de cálcio (adaptado de USP DI, 1988 <i>in</i> Nunes, 2001)	51
Quadro 6.2. Conteúdo em cálcio e biodisponibilidade de alguns alimentos (adaptado de Weaver e Plawecki (1994) <i>in</i> Fennema, 2000)	52
Quadro 6.3. Ingestão diária recomendada (RDAs) para os nutrientes minerais essenciais (Ca, P, Mg, Fe, Zn, I e Se), de acordo com a faixa etária e com o sexo (adaptado de Food and Nutrition Board-National Research Council, 1989 <i>in</i> Fennema, 2000)	54
Quadro 6.4. Ingestão mínima de Na, Cl e K (em mg) estimada de acordo com o peso médio individual (adaptado de Food and Nutrition Board-National Research Council, 1989 <i>in</i> Fennema, 2000)	55
Quadro 6.5. Ingestão diária considerada segura e adequada para os nutrientes minerais Cu (mg), Mn (mg), F (mg), Cr (µg) e Mo (µg), nas diferentes faixas etárias de uma população humana (adaptado de Food and Nutrition Board-National Research Council, 1989 <i>in</i> Fennema, 2000)	55
Quadro 7.1. Características biométricas (mm) médias e peso vivo (g) médio individual da Ostra Portuguesa (<i>C. angulata</i>) de acordo com o seu local de crescimento	70
Quadro 7.2. Características biométricas (mm) médias e peso vivo (g) médio individual de <i>C. gigas</i> produzida na estação de piscicultura Sapalsado (adaptado de Pessoa & Oliveira, 2006)	71
Quadro 7.3. Proporção de Ca na concha da ostra em relação aos restantes elementos analisados	73
Quadro 7.4. Teores máximos de metais pesados que devem ser aplicados para os bivalves para efeitos de Saúde Pública (mg/kg peso fresco) de acordo com o Regulamento (CE) nº 1881/ 2006 de 19 de Dezembro ⁽¹⁾ e Regulamento (CE) nº 629/ 2008 de 2 de Julho ⁽²⁾	82
Quadro 7.5. Estatística de regressão entre o efeito acumulativo dos metais no período do estudo do crescimento da ostra.....	85

Quadro 7.6. Estatística de regressão do STI em função do teor de cálcio (mg/kg m.s.) na concha de <i>C. angulata</i>	90
---	----

ANEXO

Quadro 1. Caracterização química da concha da ostra - teores médios (mg/kg m.s.) dos elementos químicos detectados no pó da concha das ostras	101
Quadro 2. Caracterização química da concha da ostra colectada nos bancos naturais do Sado, Mira e Algarve - teores médios (mg/kg m.s.) dos elementos químicos detectados no pó da concha das ostras e limite de detecção (mg/L) de cada elemento químico analisado..	102
Quadro 3. Caracterização química da concha da ostra (mg/kg m.s.) no ensaio de crescimento na Sapalsado, com indicação do limite de detecção (mg/L) de cada elemento químico analisado	102

1. INTRODUÇÃO

Em Portugal, tal como na maioria dos países europeus e da América do Norte, a osteoporose representa um grave problema de saúde pública, de acordo estudos feitos pela Organização Mundial de Saúde (OMS). Para além da dor, da deformação, da incapacidade e, nalguns casos, do risco aumentado de morte, a osteoporose e as fracturas são responsáveis pela diminuição da qualidade de vida dos indivíduos afectados e, muitas vezes por pesados encargos para os agregados familiares. Nesse contexto, o pó de concha de ostra, que constitui uma fonte de cálcio de uma forma mais facilmente assimilável pelo organismo, aparece como uma oportunidade de utilizar os recursos naturais existentes em Portugal, na suplementação alimentar da sua população.

A fortificação de alimentos e o uso de suplementação com minerais em populações de risco constitui uma das estratégias de prevenção e combate a essas deficiências nutricionais.

A osteoporose é uma das doenças ósseas metabólicas mais comuns, e a principal causa de fraturas, devido à fragilidade imposta. Esta doença avança de uma forma lenta e silenciosa, sendo perceptível pelo doente já em fase avançada e como consequência pode ocasionar rupturas em qualquer parte do esqueleto, inclusive na coluna vertebral surgindo, com o tempo, consequências mais graves. Daí surge a necessidade da busca do combate e da prevenção de sua ocorrência.

Conforme estatísticas da Organização Mundial da Saúde, as mulheres são as mais susceptíveis à doença: 30% delas adquirem a osteoporose após a menopausa. Os homens em idade avançada também são atingidos em grande número pelo mesmo problema.

Manter uma dieta rica em cálcio, com leite e derivados, ovos, peixe e frutos do mar, vegetais de folhas verde-escuras como por exemplo bróculos, são medidas importantes à prevenção da doença na infância. Todavia, isso não basta. A eficácia da utilização do cálcio orgânico na alimentação diária é incontestável, pois

pesquisas demonstram que o cálcio contido nos suplementos, à base de carbonato de cálcio é tão bem absorvido quanto o cálcio contido nos alimentos.

A valorização dos subprodutos de ostra constitui já uma realidade. Com efeito, as valvas, após trituração, são adicionadas às rações animais, como suplemento de cálcio. Mais recentemente, em alguns países como os EUA, Canadá e Brasil, o resíduo da concha, após tratamento, é administrado como um fármaco a mulheres em períodos de gestação e menopausa. O cálcio é também útil na prevenção de eclampsia e no tratamento de sintomas de tensão pré-menstrual. Em Portugal, tanto quanto se sabe, o resíduo da concha da ostra é utilizado, somente numa escala doméstica, como suplemento de cálcio em aves poedeiras.

1.1. Produção da ostra em Portugal

A ostra portuguesa constituiu, no estuário do Sado, um importante recurso de exportação, até finais dos anos sessenta do século passado (sec. XX) e o Estuário do Tejo, inseriu um dos maiores bancos de ostras da Europa. As características organolépticas específicas de *Crassostrea angulata* conferem-lhe uma procura preferencial por parte dos consumidores relativamente às outras espécies de ostras com valor comercial. A exportação (fundamentalmente para França, Espanha, Itália e Bélgica) contribuiu, na altura, para o PIB nacional, de uma forma muito importante. No estuário do Sado, entre 1964 e 1972, foram constituídas várias empresas, às quais foram concessionadas 2394.5 ha de terrenos do Domínio Público Marítimo (D.P.M.), garantindo trabalho a cerca de 4000 trabalhadores e sazonais, tendo sido exportadas, durante esse período mais de 50.000 toneladas de ostras. No entanto, o crescimento industrial (mais cedo no estuário do Tejo relativamente ao estuário do Sado), a não gestão do recurso, levou ao declínio dos efectivos, através de elevadas taxas de mortalidade, doenças (Dias, 1990, Vilela, 1975) e deformações na sua concha (“balling”) (Pessoa *et al.*, 2000, Phelps e Page, 1997, Dias, 1990, Vilela, 1975), a qual reduziu drasticamente o seu valor comercial. A ostra deixou assim de ser um recurso economicamente rentável para o país e a sua exploração foi praticamente “abandonada” até ao presente.

As condições climáticas presentes nos nossos estuários, e em particular as do estuário do Sado, revelam-se extremamente favoráveis para a produção e

desenvolvimento do aquacultura, tendo para a produção de peixes de elevado valor comercial como para a produção de bivalves.

Encontram-se em curso, desde Julho de 2002, ensaios de crescimento deste bivalve em tanques de cultura semi-intensiva no estuário do Sado, para o incremento da sua produção.

1.2. Objectivos

1.2.1. Gerais

O trabalho realizado tem como principal objectivo a caracterização química da concha da ostra em função das espécies e das zonas de crescimento e quantificação do cálcio elementar de acordo com as espécies estudadas para possível aplicação como suplemento alimentar na dieta humana.

1.2.2. Específicos

Consideram-se neste estudo os seguintes objectivos específicos:

1. Caracterização química da concha em função das espécies (*Crassostrea angulata* e *Crassostrea gigas*) e em função das zonas de crescimento;
2. Determinar e avaliar a composição maioritária da concha;
3. Verificar eventual bioacumulação de compostos xenobióticos ao longo do período de crescimento do bivalve, desde a fase de “semente” até ao tamanho comercial;
4. Verificar através do espessamento da concha o factor poluição.

Esse estudo deverá, ainda, auxiliar para um futuro modelo na produção do suplemento de cálcio e fortificação de alimentos a partir da ostra originária em Portugal. Nesse futuro estudo ter-se-á ainda que avaliar a biodisponibilidade do cálcio orgânico, obtido a partir do carbonato de cálcio presente como constituição maioritária nas conchas de ostras, uma vez que administrado como suplemento

alimentar tem uma elevada taxa de absorção por parte do organismo humano em relação a outras formas existentes na Natureza.

Este trabalho apresenta no capítulo seguinte a metodologia (de campo e laboratorial) utilizada tanto na forma como foram processadas as amostras como a metodologia analítica aplicada para este tipo de amostras (concha de ostra). O Capítulo 3 indica as zonas de amostragem bem como as suas características mais relevantes para uma melhor caracterização do material analisado. O Capítulo 4 apresenta a biologia das espécies de ostra de interesse comercial. O Capítulo 5 faz uma revisão bibliográfica do perfil de alguns metais considerados mais importantes a nível da Saúde Pública. O capítulo 6 faz uma revisão bibliográfica acerca das propriedades químicas e funcionais deste elemento, importância nutritiva, biodisponibilidade, fortificação dos alimentos, suplementação nutritiva, valorização da concha da ostra como fonte de carbonato de cálcio e ainda a relação do cálcio com alguns macro e micronutrientes. O Capítulo 7 apresenta os principais resultados e discussão das análises efectuadas. O Capítulo 8 resume as principais conclusões deste estudo assim como as perspectivas futuras nesta linha de trabalho. Por último, o Capítulo 9 apresenta a bibliografia referenciada ao longo deste trabalho.

2. METODOLOGIA

2.1. Metodologia de Campo

2.1.1. Local e período de amostragem

As amostras foram provenientes dos bancos ostreícolas do estuário do Sado (Monte da Pedra) (Figura 2.1), estuário do Rio Mira (Roncão – Costa Alentejana) (Figura 2.2) e da Ria Formosa (Fuzeta) (Figura 2.3). Um outro conjunto de amostras proveio de uma estação de aquicultura do estuário do Sado (Sapalsado) (Figura 2.4), tendo-se seguido um ciclo de crescimento de finais de Setembro de 2003 a Junho de 2004; este ensaio inseriu-se num conjunto de testes, iniciados em Julho de 2002, no sentido de se avaliar a possibilidade de incrementar a produção de ostra em Portugal (Pessoa e Oliveira, 2006). Cada amostra foi constituída de no mínimo 30 indivíduos de cada espécie com a finalidade de se obter quantidade suficiente para a realização das análises. Os exemplares colhidos seguiram uma estratégia aleatória de amostragem (Quadro 2.1).

Quadro 2.1. Número das amostras analisadas e local de amostragem.

Número da Amostra	Espécie	Local de Amostragem	Número da Amostra	Espécie	Local de Amostragem
AM01	<i>C. gigas</i> x <i>C. angulata</i>	Sapalsado	AM14	<i>C. angulata</i>	Estuário do Mira
AM02	<i>C. gigas</i> x <i>C. angulata</i>	Sapalsado	AM15	<i>C. angulata</i>	Estuário do Mira
AM03	<i>C. gigas</i> x <i>C. angulata</i>	Sapalsado	AM16	<i>C. angulata</i>	Estuário do Sado
AM04	<i>C. angulata</i>	Estuário do Sado	AM17	<i>C. angulata</i>	Estuário do Mira
AM05	<i>C. gigas</i> x <i>C. angulata</i>	Sapalsado	AM18	<i>C. angulata</i>	Estuário do Sado
AM06	<i>C. gigas</i> x <i>C. angulata</i>	Sapalsado	AM19	<i>C. angulata</i>	Estuário do Sado
AM07	<i>C. angulata</i>	Estuário do Sado	AM20	<i>C. gigas</i> x <i>C. angulata</i>	Sapalsado
AM08	<i>C. angulata</i>	Estuário do Sado	AM21	<i>C. angulata</i>	Estuário do Sado
AM09	<i>C. angulata</i>	Estuário do Mira	AM22	<i>C. angulata</i>	Fuzeta
AM10	<i>C. angulata</i>	Estuário do Sado	AM23	<i>C. angulata</i>	Monte da Pedra
AM11	<i>C. angulata</i>	Estuário do Sado	AM24	<i>C. angulata</i>	Estuário do Sado
AM12	<i>C. angulata</i>	Estuário do Sado	AM25	<i>C. gigas</i> x <i>C. angulata</i>	Sapalsado
AM13	<i>C. angulata</i>	Estuário do Sado	-	-	-



Figura 2.1. Banco ostreícola natural do Monte da Pedra (Estuário do Sado).



Figura 2.2. Banco ostreícola natural de Roncão (Estuário do Mira).



Figura 2.3. Banco ostreícola natural da Ria Formosa (Fuzeta). Imagem extraída do Google Earth.



Figura 2.4. Vista aérea da Estação de Piscicultura Sapalsado (Esteiro da Marateca, Estuário do Sado). Imagem cedida pelo Sr. Reinaldo Mendonça, antigo técnico responsável da Empresa Sapalsado.

A colheita das amostras da ostra Portuguesa nos bancos naturais foi o resultado de um estudo anterior realizado para avaliar a potencialidade da ostra como indicador biológico de poluição (Pessoa *et al.*, 2000). Uma vez que as conchas se encontravam devidamente identificadas e armazenadas de uma forma adequada, considerou-se importante a análise das mesmas.

2.1.2. Preparação das amostras

Os bivalves, após a colheita, foram lavados com água do seu local de origem, posteriormente acondicionados em caixas isotérmicas e a seguir transportados para o laboratório e imediatamente colocados numa arca congeladora regulada a 18º C negativos, até à sua análise, a fim de minimizar os efeitos resultantes da transferência do meio. Após a remoção da parte edível do molusco, as conchas foram secas em estufa a 65ºC por 4 dias consecutivos, trituradas em moinho de crivo (Figura 2.5) e acondicionadas em pequenas caixas de polietileno. Em seguida procedeu-se à digestão das amostras e análise dos metais.



Figura 2.5. Moinho de crivo utilizado na trituração das conchas de ostras.

2. 2. Metodologia Laboratorial

2.2.1. Reagentes

- HNO_3 P.A;
- H_2O_2 a 30% p/v P.A
- Padrão de Ca, Cu, Zn, K, Mn, Ca, Na, Fe, Mg, Al, Zn, Sn, Co, Cu, Pb, Ni Cd e Cr de 1000mg/L marca Merck com certificado de análise.
- La_2O_3 99,9%

2.2.2 Método analítico

As análises dos metais (Quadro 2.2) foram feitas em triplicado, segundo o método de decomposição por via húmida (Gonçalves, 2001), com adaptação da metodologia usada para digestão de rochas. Pesou-se cerca de 1 grama de cada amostra, com uma precisão de 0,0001g, em cadinhos de porcelana com prévia digestão adicionando peróxido de hidrogénio a 30% p/v (P.A) e ácido nítrico concentrado (P.A). As concentrações dos metais K, Mn, Ca, Na, Fe, Mg, Al, Zn, Sn, Co, Cu, Pb, Ni Cd e Cr foram determinadas por espectrometria de absorção atómica (AAS) com chama de protóxido de azoto e lâmpada de cátodo oco, utilizando espectrómetro UNICAM 939 AA Spectrometer (Absorção atómica). O aparelho de sistema de vapor UNICAM VP 90 foi associado ao UNICAM 939 AA Spectrometer para as leituras das concentrações de Hg e As. As leituras dos elementos foram feitas nos comprimentos de onda (λ) em nm indicados no referido quadro, através de curvas analíticas, elaboradas com soluções de trabalhos uni-elementares preparadas por diluição da solução padrão mãe de 1000ppm cujas concentrações se encontram indicadas na referida tabela. O mercúrio foi determinado pela técnica de espectrometria de absorção atómica com gerador de hidretos, nas seguintes condições: Lâmpada de cátodo oco de mercúrio com o comprimento de onda de 253,7 nm (fluxo do gás de arraste N_2). Utilizou-se uma curva de calibração para o mercúrio com variações de concentração descrita no mesmo quadro, preparadas por diluição a partir da solução mãe.

Quadro 2.2. Parâmetros de avaliação (Concentração padrão, comprimento de onda, taxa de fluxo, limite de detecção e factor de diluição) dos teores dos metais utilizados no processo analítico. Designação n.d. – não detectado.

Elemento	Concentração Padrão (ppm)	Comprimento de onda (λ) nm	Taxa de fluxo (L/min)	Limite de detecção (mg/L)	Factor de diluição
Ca (**)	0,6; 1,0; 1,4	422,7	4,0 a 4,4	0,015	8000
K (**)	0,5; 0,8; 1,1	766,5	1,1 a 1,3	0,012	20
Na (**)	0,4; 0,8; 1,2	589,0	0,9 a 1,2	0,013	400
Mg (**)	0,1; 0,2; 0,3	258,2	0,9 a 1,2	0,003	400
Fe (**)	1,0; 2,5; 5,0	248,3	0,8 a 1,0	0,060	20
Al (**)	7,5; 15; 30	309,3	4,1 a 4,4	0,340	1
Zn (**)	0,8; 1,2; 0,4	213,9	0,9 a 1,2	0,013	1
Cu (**)	1,0; 2,5; 5,0	324,8	0,8 a 1,1	0,041	1
Mn (*)	2,0; 4,0; 6,0	279,5	0,9 a 1,2	0,029	1
Cd (*)	1,0; 1,5; 2,0	226,5	1,0 a 1,3	0,032	n.d.
Co (**)	2,0; 5,0; 8,0	240,7	0,8 a 1,0	0,081	n.d.
Cr (**)	2,0; 3,0; 5,0	357,9	4,0 a 4,4	0,050	1
Sn (***)	10; 20; 40	224,6	4,3 a 4,7	0,430	n.d.
Pb (*)	2,0; 5,0; 10	261,4	0,9 a 1,2	0,100	1
As	0,0; 10; 20	193,7	4,1 a 4,6	0,32µg/L	n.d.
Hg	0,0; 10; 20	253,7	1,1 a 1,3	1,232µg/L	n.d.

(*) – 5% HNO₃; (**) – 6,5% HNO₃; (***) – 10% HNO₃

3. CARACTERIZAÇÃO GERAL DAS ZONAS DE AMOSTRAGEM

A localização das zonas de amostragem, está representada na figura seguinte (Figura 3.1).

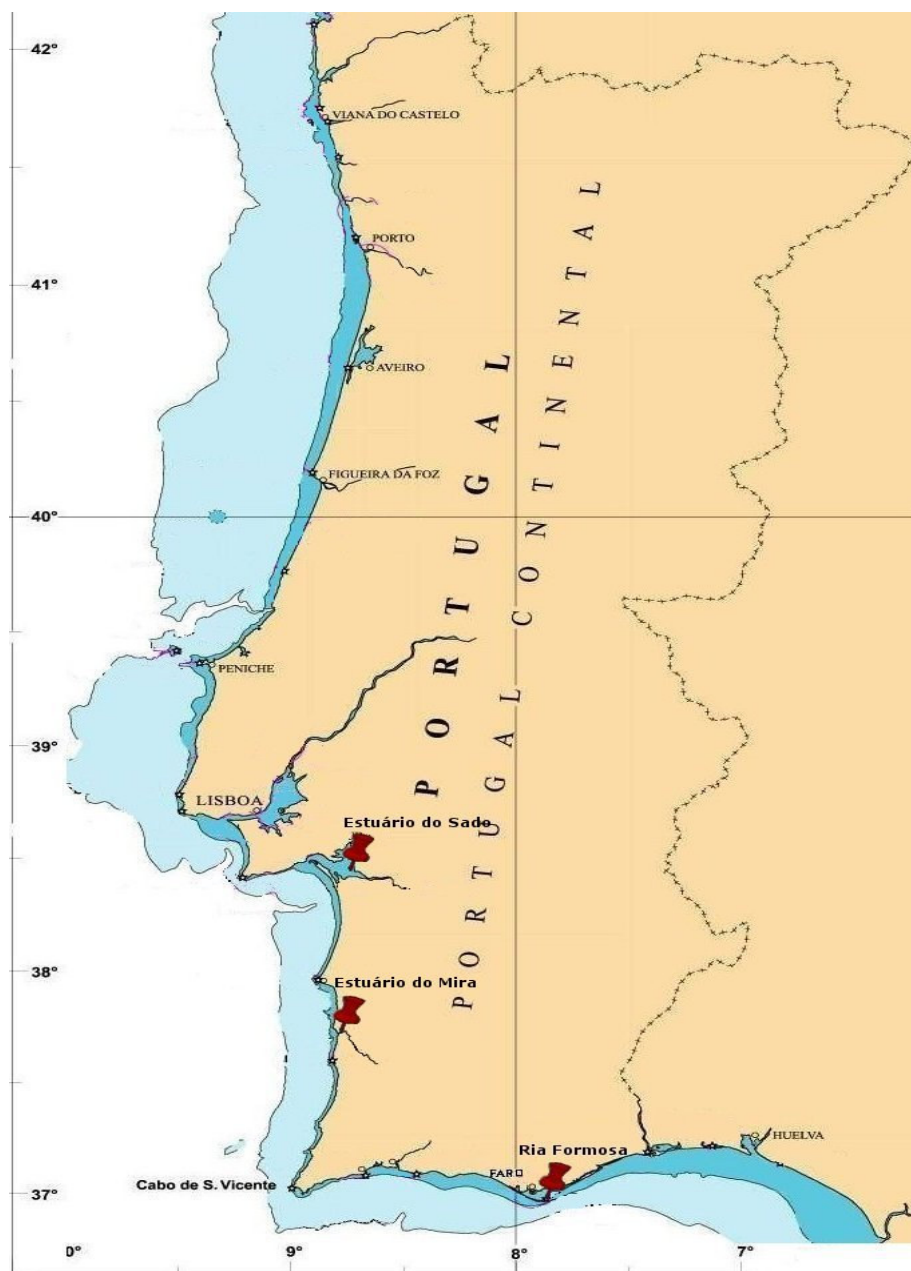


Figura. 3.1. Localização das zonas de amostragem: Estuário do Sado, Estuário do Mira e Fuzeta (Reserva da Ria Formosa). Imagem extraída do *Google Earth*.

O estuário do Sado (Figura 3.2) situa-se na costa sudoeste de Portugal ($37^{\circ} 25' N$ e $8^{\circ} 50' W$), $37^{\circ} 27'$ e $8^{\circ} 43'$ seguindo uma orientação SE/ NW (Loureiro *et al.*, 1986a). Estende-se ao longo de 45 km de comprimento, comunicando com o Oceano Atlântico através de um canal, situado entre Outão, na escarpa rochosa da vertente sul da serra da Arrábida e a extremidade da península de Tróia. No seu troço terminal apresenta uma largura de dois quilómetros e uma profundidade máxima de 50 metros. Apresenta actividades económicas importantes, especialmente no canal norte: a) Actividades agrícolas indústria do arroz; b) Piscicultura, constituída por unidades de pequenas dimensões, onde é praticada, fundamentalmente, em regime semi-intensivo, a produção robalo e dourada. Os tanques de piscicultura são, quase exclusivamente, modificações dos tanques de extracção de sal; c) Indústria estaleiro de reparação naval, matadouro, indústria química, indústria de fabrico de pasta de papel, e energia eléctrica; d) Inclui uma reserva natural (RNES).

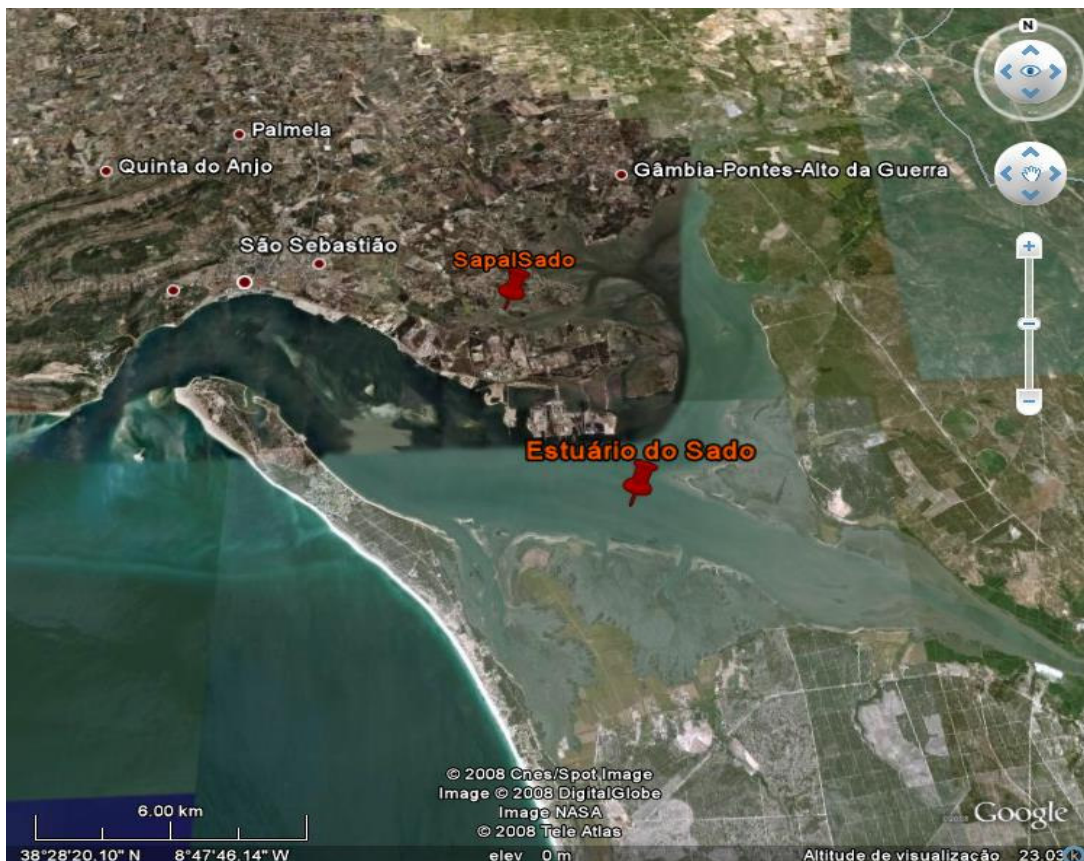


Figura. 3.2. Localização geral das zonas de amostragem no estuário do Sado (Monte da Pedra e Sapalsado). Imagem extraída do *Google Earth*.

A piscicultura Sapalsado (Figura 3.3) localiza-se no esteiro da Marateca (estuário do Sado), a montante do complexo industrial, num local denominado de Faralhão. Tem cerca de 14 hectares, efectua a engorda de robalo e dourada. Iniciou a sua actividade desde 1986, em regime extensivo. O regime semi-intensivo, praticado actualmente só se concretizou passados 12 anos. Encontra-se inserida na actual RNES - Reserva Natural do Estuário do Sado.



Figura.3.3.Localização geral da empresa Sapalsado. Imagem extraída do *Google Earth*.

Os ensaios decorreram num tanque reservatório (Tanque nº 5) para que o crescimento da ostra não fosse influenciado pela actividade. Neste tipo de actividade, a produção da espécie-alvo efectua-se em tanques de terra, e o fornecimento do alimento faz-se de acordo com um regime semi-intensivo. As unidades de piscicultura com este tipo de regime de produção constituem modificações de antigas salinas e a renovação da água faz-se de acordo com o regime de marés. Nas alturas das marés de maior amplitude, a água entra para os reservatórios de uma forma passiva ou com auxílio de um sistema de bombagem. Nestes reservatórios, como o nome indica, não se faz a produção da espécie alvo e sendo assim não é adicionado qualquer tipo de alimento artificial.

Na figura seguinte (Figura 3.4) representa-se esquematicamente os diversos tipos de tanques bem como a circulação geral da água ao longo destes. Assinala-se com um círculo o tanque onde foi realizada a experiência.

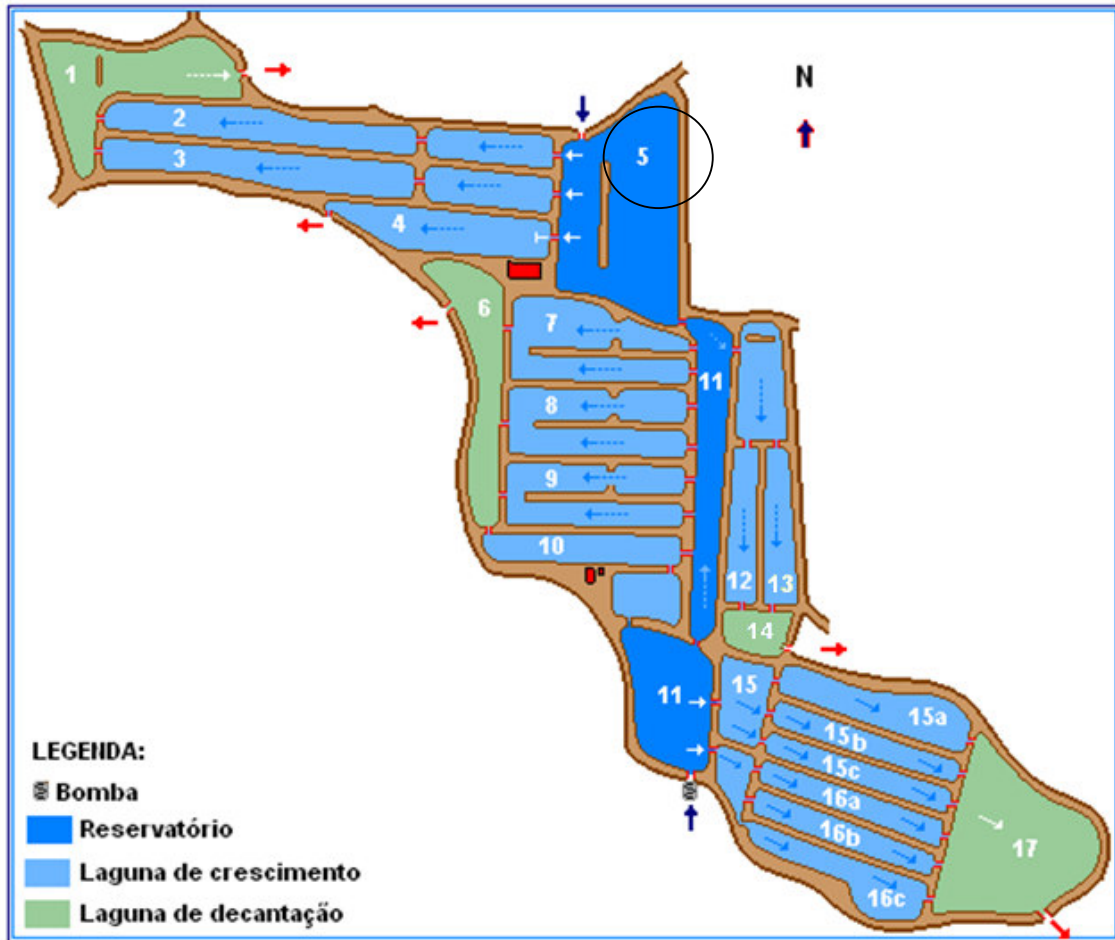


Figura 3.4. Representação esquemática dos tanques da Sapalsado, indicando a localização do ensaio. Planta da piscicultura Sapalsado cedida por Fernanda Pessoa (não publicada).

O estuário do Mira (Figura 3.5), pequeno estuário tidal, localiza-se na costa sudoeste de Portugal (37° 40' N, 8° 45' W) (Loureiro *et al.*, 1986b). Tem cerca de 30 km de comprimento. No seu troço terminal, a estrutura do leito sofre alterações marcadas, seguindo uma orientação E-W, sendo delimitado, a montante, pela volta do Moinho da Asneira e, a jusante, pela barra de Milfontes (Loureiro *et al.*, 1986b). Comunica com o Oceano Atlântico através de um canal estreito, em Vila Nova de Milfontes. Tem a agricultura como suporte económico base. No entanto, insere uma piscicultura de produção de robalo e dourada, em regime intensivo, piscicultura que

apresenta uma unidade de maternidade, para produção de alevins. O estuário do Mira apresenta um pequeno centro piscatório, constituindo, no entanto, na época de verão, um local de férias importante. Ambos os estuários pertencem as bacias hidrográficas exclusivamente portuguesas.

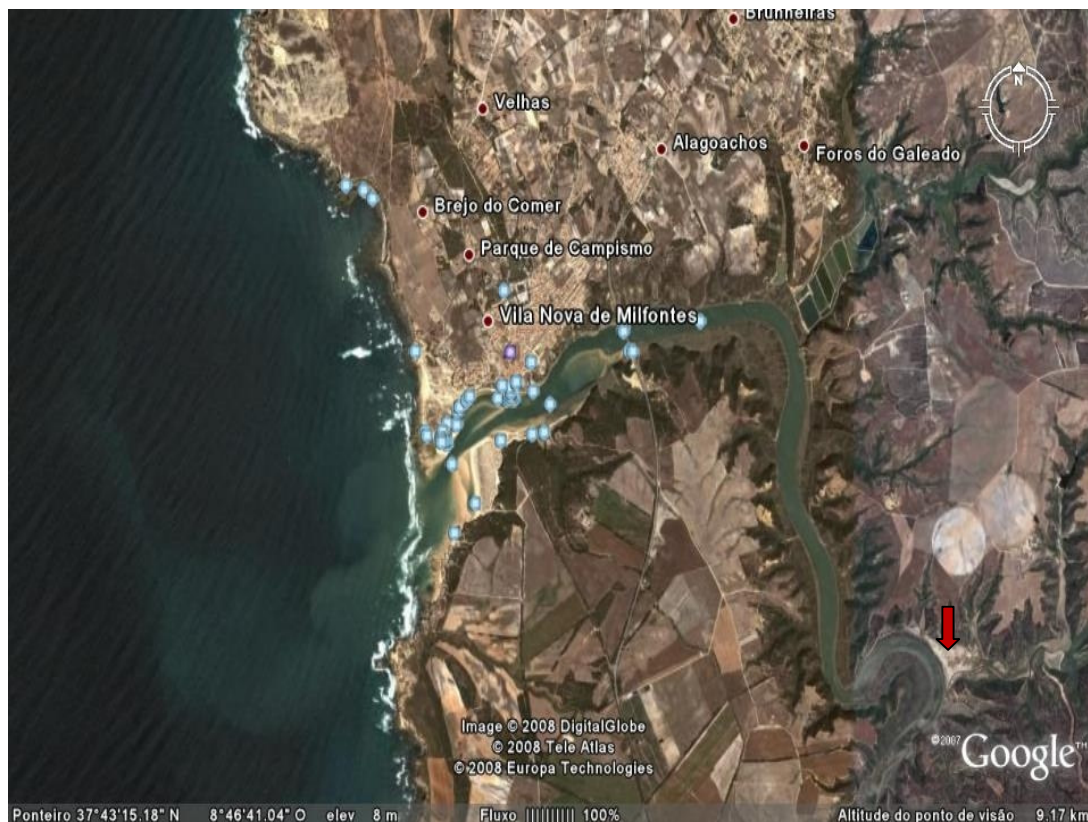


Figura 3.5. Localização do Estuário do Mira, onde se insere um banco ostreícola natural. Imagem extraída do *Google Earth*.

A Fuzeta (Figura 3.6) é um importante banco de ostras na costa sul de Portugal (Algarve). Este banco de ostras encontra-se inserido na reserva da Ria Formosa.



Figura 3.6. Localização da zona de amostragem - (Fuzeta) – Reserva da Ria Formosa. Imagem extraída do *Google Earth*.

De acordo com (Vilela, 1975), a ostra *Crassostrea angulata* ocorre em Portugal em condições largamente diferentes quanto aos factores do ambiente, suportando variações que pela sua amplitude evidenciam grande valência ecológica da espécie. Os rios Tejo, Sado e Mira, são citados como principais centros de produção natural de ostras Portuguesas, alargando por outras regiões de sua ocorrência como seja a ria de Faro-Olhão e diversos locais da costa algarvia.

4. CARACTERÍSTICAS BIOLÓGICAS DAS ESPÉCIES (OSTRA)

As ostras são moluscos bivalves da família *Ostreidae*, que se caracterizam essencialmente por: a concha ser inequivalve, mas ou menos inequilátera, com ligamento interno e charneira desprovida de dentes; terem apenas um músculo adutor da concha (moluscos monomiários); não possuírem órgão de locomoção, pé (Vilela, 1975).

O Filo *Mollusca* compreende de oitenta a cem mil espécies, é o maior grupo de animais, depois dos insectos (Magalhães, 1985).

A família *Ostreidae* distribui-se por três géneros - *Pycnodonta*, *Crassostrea*, *Ostrea*.

Dando relevância ao género *Crassostrea* temos de forma resumida suas características:

Concha larvar inequivalvel, um tanto assimétrica, com 2 dentes em cada extremidade de charneira, da qual o ligamento fica afastado. Concha definitiva mais ou menos alongada, com impressões musculares densamente pigmentadas, mais próximas do bordo postero-ventral do que da charneira; valva esquerda muito abaulada (escavada). Câmara promial presente. O recto não atravessa o coração. Ovos pequenos, podendo exceder 50 milhões; não incubados, de acordo com (Vilela, 1975).

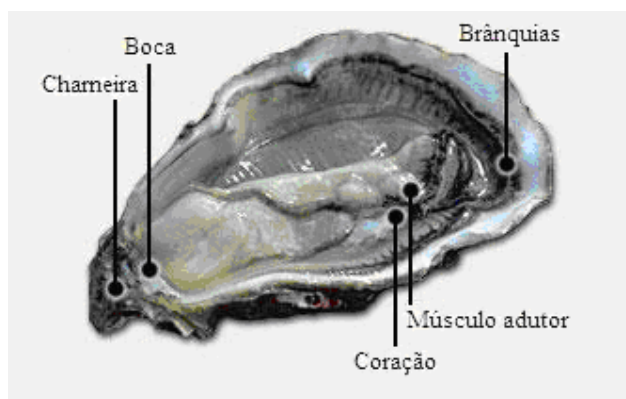


Figura 4.1. Anatomia interna da ostra.

Extraído de: www.sagpya.mecon.gov.ar/SAGPyA/pesca/acuicult...

Em Portugal a espécie *C. angulata* (Lamarck) – A Ostra portuguesa. Originária do Tejo, de onde tem sido transplantada para diversos países europeus (Vilela, 1975).



Figura 4.2. Estrutura morfológica da ostra portuguesa.

Extraído de: www.sagpya.mecon.gov.ar/SAGPyA/pesca/acuicult...

De acordo com Thunberg *in* Vilela (1975), evidencia-se também em Portugal a espécie *C. gigas* – A ostra japonesa. Muito comum ao redor do Japão e na Coreia, esta espécie que tem grandes afinidades com a ostra portuguesa, tem sido transplantada, parece que com muito sucesso, em algumas regiões do Canadá e das costas ocidental dos Estados Unidos da América do Norte e, mais recentemente em França. Há quem suponha que a ostra japonesa e a ostra portuguesa pertencem à mesma espécie, a qual seria originária do Japão e introduzida acidentalmente em Portugal (Yonge *in* Vilela, 1975).



Figura 4.3. Estrutura morfológica da ostra japonesa.

Extraída de: www.fao.org/docrep/009/y5720s/y5720s08.htm

A ostra *Crassostrea angulata* é a única espécie abundante em Portugal e que tem sido motivo de intensa exploração; também conhecida em Espanha por ostión. Sucessivamente incluída nos géneros *Ostrea* e *Gryphae*, o segundo dos quais também considerado sub-género do primeiro, foi integrada desde 1951, em obediência às regras internacionais da nomenclatura zoológica, no género *Crassostrea*, conforme referido anteriormente. O seu nome científico actualizado é pois *Crassostrea angulata* (Lamarck), in Vilela (1975).

TAXONOMIA DA ESPÉCIE

Reino: Animalia

Filo: Mollusca

Classe: Bivalvia

Sub-classe: Pteriomorpha

Ordem: Ostreoida

Sub-ordem: Ostreina

Super-família: *Ostreaceae*

Família: *Ostreidae*

Géneros: *Crassostrea*

Espécies: *Crassostrea angulata* (Lamarck)

SINONÍMIA

No quadro 4.1 apresenta-se a sinonímia dos géneros *Pycnodonta*, *Crassostrea*, *Ostrea* da Família Ostreidae, de acordo com Vilela (1975).

Quadro 4.1. Sinonímia das espécies pertencentes a Família Ostreidae.

GÉNERO	ESPÉCIE	NOME VULGAR	CARACTERÍSTICAS GERAIS
PYCNOTONTA	<i>P. hyotis</i> L (Linnaeus 1758)	-----	Encontra-se nos oceanos Atlântico, Pacífico e Índico; geralmente nos bancos de corais, entre a superfície e 90 metros.
	<i>P. cochlear</i> Poli	-----	Encontra-se no Mediterrâneo, entre 100 e 200 metros, em diversas regiões do atlântico. Geralmente em bancos de corais.
CRASSOSTREA	<i>C. angulata</i> Lamarck (Lamarck, 1818)	Ostra Portuguesa	Originária de Portugal (do Tejo, segundo Bouchon-Brandely, 1882)
	<i>C. virginica</i> (Gmelin, 1791)	Ostra americana	Nativa da costa norte-americana do atlântico, onde se distribui desde São Lourenço ao Golfo do México e Panamá.
	<i>C. gigas</i> (Thunberg, 1793)	Ostra Japonesa	Ostra do Pacífico – encontra-se ao redor do Japão e Coreia.
	<i>C. cucullata</i> (Born)	Ostra das rochas	Ostra abundante no, litoral da Índia, e ao longa da costa oriente da África, encontra-se também no Mar Vermelho e no Mediterrâneo
	<i>C. gasar</i> (Adanson)	-----	Ocorre ao longo da costa ocidental Africana, desde Senegal até Angola.
	<i>C. commercialis</i> (Iredale & Roughley)	-----	Encontra-se na costa sul da Austrália, sendo mais comum na costa oriental entre o Trópico de Capricórnio e a orla meridional de Nova Gales do Sul.
	<i>C. rhizophora</i> (Guilding)	Ostra dos mangues	Ostra dos mangues da Antilhas.
	<i>C. margaritacea</i> (Lamarck)	-----	Ostra comum da África do sul, ocorre desde o Cabo da Boa Esperança até Madagáscar.
OSTREA	<i>O. edulis</i> L	Ostra plana da Europa	Encontra-se no Atlântico, desde a Noruega até sul da Península Ibérica e Costa Marrocos; no Mediterrâneo e no Mar Negro, até a Crimeia.
	<i>O. lurida</i> Carpenter	-----	Ostra da costa norte-americana do Pacífico que se estende desde o Alasca até à Baixa Califórnia.
	<i>O. denselamellosa</i> Lischke	-----	Vive nas costas da China e do Japão
	<i>O. Angasi</i> Sowerby	Ostra do lodo	Ocorre no Sudeste da Austrália.

5. PERFIS TOXICOLÓGICOS DOS METAIS PESADOS

Os metais pesados exercem uma ampla gama de efeitos tóxicos em humanos, na vida terrestre e aquática e em plantas. Vários desses metais também têm a potencialidade de se bioacumular, incluindo-se neste grupo o cádmio, o crómio, o chumbo, o mercúrio e o zinco (ATSDR, 1997, Kimbrough *et al.*, 1999, MINDEC, 1995 *in* Brigden *et al.*, 2000). Além disso, certas formas de cádmio e crómio têm propriedades carcinogénicas (DHHS, 2000 *in* Brigden *et al.*, 2000). Neste capítulo ir-se-á abordar algumas características toxicológicas conhecidas de alguns metais de interesse a nível da Saúde Pública. Funcionando os sistemas aquáticos (e os oceanos em particular) como importantes depósitos de metais (resultantes de actividades naturais e também de actividades industriais antrópicas) e sendo a ostra um animal filtrador, justifica-se uma caracterização tão completa quanto possível acerca das características gerais mais importantes e principais propriedades toxicológicas de cada elemento analisado. Sendo assim, para cada elemento descrito, sempre que haja documentação científica, apresenta-se as suas formas existentes no Ambiente, o respectivo comportamento, contaminação ambiental, a toxicidade e a essencialidade nos sistemas biológicos.

5.1. Cádmio

O cádmio (Cd) de coloração prateada semelhante ao alumínio, constitui cerca de 0,000011% da crosta terrestre (SMTA *et al.*, 1980). Ocorre geologicamente nos minérios de zinco sendo, por isso, um subproduto da extracção de zinco. Alguns sais de cádmio apresentam, comercialmente, colorações desagradáveis, indo do amarelo, passando pelo laranja e pelo vermelho (SMTA *et al.*, 1980). Dada a sua elevada resistência térmica, torna-se útil na cerâmica, nos utensílios de esmalte e nos plásticos. Apesar de ser rapidamente oxidável, é muito resistente à corrosão e amplamente usado em placas de ferro e aço. O cádmio é também usado em soldaduras, em baterias recarregáveis de cádmio-níquel utilizadas em calculadoras e noutros aparelhos electrónicos (SMTA *et al.*, 1980, Mendes e Oliveira, 2004).

5.1.1. Comportamento e Contaminação Ambiental

O cádmio tem mais motilidade em ambientes aquáticos do que a maioria dos outros metais. É também bioacumulativo e persistente no ambiente ($t^{1/2}$ de 10 – 30 anos) (USPHS, 1997). É encontrado em água de superfície ou subterrânea como o ião 2^+ hidratado, ou como um complexo iônico com outras substâncias inorgânicas ou orgânicas. Enquanto as formas solúveis podem migrar na água, o cádmio, em complexos insolúveis ou adsorvidos a sedimentos, é relativamente imóvel. De forma semelhante, o cádmio no solo pode existir em forma solúvel em água de solo, ou em complexos insolúveis com componentes inorgânicos e orgânicos do solo (USPHS, 1997, WHO, 1992). Quando presente em uma forma biodisponível, sabe-se que tanto organismos aquáticos quanto terrestres bioacumulam o cádmio. Estudos mostram acúmulo em animais aquáticos em concentrações de centenas ou, até mesmo, milhares de vezes mais altas do que na água (USPHS, 1997).

A presença de cádmio no ambiente tem origem sobretudo industrial ou em consequência de explorações mineiras (Mendes e Oliveira, 2004). As indústrias metalúrgicas e as químicas, nomeadamente as instalações de tratamento de ferragens e de galvanoplastia, encontram-se como as mais importantes na utilização do cádmio (Mendes e Oliveira, 2004)

As fontes de poluição com cádmio mais importantes são as ligadas à combustão do carvão, às metalurgias de Zn, Cu e Fe, aos tratamentos de superfície e à agricultura (Mendes e Oliveira, 2004). Encontram-se igualmente situações de poluição urbana, devidas ao tráfego automóvel (abrasão de pneumáticos e escapes de veículos) (Mendes e Oliveira, 2004). De acordo com os referidos autores é igualmente encontrado nas lamas urbanas e águas residuais domésticas, em especial devido à corrosão de canalizações onde este metal é utilizado. As incineradoras de resíduos diversos (incluindo domésticos) podem igualmente constituir fontes de contaminação significativas (Mendes e Oliveira, 2004).

5.1.2. Toxicidade

O cádmio não tem função bioquímica ou nutricional, e é altamente tóxico para plantas e animais (USPHS, 1997, WHO, 1992, Alloway, 1990). Em humanos e

animais, há fortes evidências de que o rim é o principal alvo da toxicidade do cádmio, após exposição por tempo prolongado (USPHS, 1997, Elinder e Jarup, 1996, Goyer, 1996, Roels *et al.*, 1993). Os danos renais incluem proteinúria (excreção de proteínas de baixo peso molecular) e um decréscimo na taxa de filtração glomerular.

5.2. Crómio

O nome do elemento crómio (Cr) deriva da designação da cor na língua grega. O crómio apresenta elevada dureza e uma coloração muito brilhante (SMTA *et al.*, 1980), litofílico e com características fortemente ácidas (Mendes e Oliveira, 2004). É usado no aço e outras ligas, em numerosas indústrias de processos químicos, em tintas, corantes e na indústria metálica (SMTA *et al.*, 1980). Sendo de elevada dureza, de difícil corrosão e lustroso é também utilizado no tratamento de superfícies (cromagem) (SMTA *et al.*, 1980, Mendes e Oliveira, 2004), como inibidor da corrosão, em pigmentos e ainda nas indústrias têxteis, cerâmicas, vidro, fotografia, preservação das madeiras e na curtimenta de couros (Mendes e Oliveira, 2004).

5.2.1. Comportamento e Contaminação Ambiental

Os efluentes das indústrias descritas acima, apresentam-se, em geral, de acordo com Mendes e Oliveira (2004), bastante contaminados com crómio.

As fontes de poluição ambiental do crómio são, no que respeita aos processos naturais, essencialmente poeiras de origem geológica, processos de erosão de rochas ricas em crómio (Mendes e Oliveira, 2004).

No domínio da indústria, os maiores riscos (Mendes e Oliveira, 2004) provêm da metalurgia e da siderurgia e ainda da metalurgia do cobre, da combustão de gás natural, combustíveis fósseis e carvões. Podem também verificar-se situações de risco devidas à incineração de resíduos e no caso da produção de alguns fertilizantes fosfatados (Mendes e Oliveira, 2004).

Embora exista muitos estados de oxidação do crómio na natureza, apenas as formas trivalente (III) e hexavalente (VI) são consideradas de importância biológica.

Em ambientes aquáticos, o crómio (VI) está presente predominantemente em formas solúveis. Podem ser estáveis o suficiente para sofrerem o transporte entre meios; no entanto, o crómio (VI) eventualmente será convertido em crómio (III), por meio de substâncias orgânicas, sulfeto de hidrogénio, enxofre, sulfeto de ferro, amónio e nitrito (USPHS, 1997, Kimbrough *et al.*, 1999). Essa forma trivalente geralmente não migra significativamente em sistemas naturais. Ao contrário, ela é rapidamente precipitada e adsorvida a partículas suspensas e a sedimentos de fundo. No entanto, mudanças nas propriedades químicas e físicas de um ambiente aquático podem resultar em mudanças no equilíbrio crómio (III) - crómio (VI) (Richard e Bourg, 1991).

Já foi demonstrado que o crómio (III) e (VI) acumulam-se em muitas espécies aquáticas, especialmente em peixes que se alimentam no fundo, como o peixe *Ictalurus nebulosus* e em moluscos bivalves, como a ostra *Crassostrea virginica*, o mexilhão *Mytilus edulis* e o molusco *Mya arenaria* (Kimbrough *et al.*, 1999).

5.2.2. Toxicidade e Essencialidade

O crómio (III) é considerado um metal traço, necessário para o metabolismo de glicose, proteínas e gordura em mamíferos. Os sinais de deficiência em humanos incluem perda de peso e tolerância diminuída à glicose (USPHS, 1997, Goyer, 1996). As exigências mínimas diárias de crómio (III) para uma boa saúde não são conhecidas, mas estima-se, para humanos, que uma ingestão diária de 50-200 µg/dia seja segura e adequada. No entanto, embora seja um nutriente alimentar essencial, doses muito elevadas podem ser prejudiciais (USPHS, 1997).

O crómio (VI) é não-essencial e tóxico, causando danos no rim e no fígado. Os compostos são corrosivos e reacções alérgicas na pele ocorrem logo após o contacto, independente da dose. Exposições breves a níveis elevados podem resultar na ulceração da pele exposta, em perfurações no trato respiratório e na irritação do trato gastrointestinal. Danos ao rim e ao fígado também foram relatados (USPHS, 1997).

A toxicologia aquática do crómio também depende da espécie química, uma vez que o crómio (III) é biologicamente muito menos disponível e tóxico do que o crómio (VI).

Isto foi observado em crustáceo (*Balanus sp.*) e no poliqueta *Neanthes arenaceodentata* (Bryan e Langston, 1992).

5.3. Cobre

O cobre (Cu) é um metal condutor e tomou um papel muito significativo na civilização desde a Idade da Pedra (SMTA *et al.*, 1980). É um elemento abundante na crosta terrestre, presente sob diversas formas, nomeadamente sob a forma de metais oxidados ou sais de enxofre, com teores em cobre muito variáveis (Mendes e Oliveira, 2004).

As formas de cobre são essencialmente sulfuretos, hidróxidos e carbonatos, sendo o mais comum a calcopirite, embora sejam explorados muitos outros (bornite, calcosite, malaquite, entre outros) (Mendes e Oliveira, 2004).

O cobre metálico é muito utilizado em ligas, nomeadamente sob a forma de latão (cobre e zinco), bronze (cobre e estanho) e também na indústria eléctrica. As canalizações em cobre são muito utilizadas nas redes de distribuição da água, devido à sua resistência à corrosão (Mendes e Oliveira, 2004).

Na agricultura recorre-se largamente aos sais de cobre, enquanto insecticida, fungicida e algicida (Mendes e Oliveira, 2004). Na aquacultura também é utilizado, embora com precaução, no tratamento de doenças dos peixes de cultura. É igualmente utilizado na indústria têxtil e na indústria fotográfica, no fabrico de pigmentos e corantes, na curtimenta de couros, em tratamentos de superfícies e na indústria cerâmica (Mendes e Oliveira, 2004) e ainda no fabrico de utensílios para alimentos e/ou ornamentação.

5.3.1. Comportamento e Contaminação Ambiental

A presença de cobre na água de consumo pode resultar da corrosão das tubagens, corrosão essa que depende, de acordo com Mendes e Oliveira (2004), fundamentalmente, do potencial *redox*, do pH da água, da presença de agentes complexantes, tais como o ácido cianídrico (indústria petroquímica) ou o amoníaco

(poluição orgânica ou decomposição térmica das aminas, utilizadas como revestimentos protectores).

O cobre pode existir em águas naturais em forma dissolvida ou como o ião cúprico (2^+) ou complexada com aniões inorgânicos (como carbonatos, cloretos, ácidos húmicos e fúlvicos). Pode também estar presente como precipitado insolúvel (*e.g.* hidróxido, fosfato ou sulfeto) ou adsorvido a material particulado. Além disso, pode ser adsorvido a sedimentos de fundo ou existir como particulados sedimentados. As concentrações relativas de cada uma dessas formas são dependentes de uma série de parâmetros químicos, incluindo pH, salinidade, alcalinidade, e a presença de ligantes orgânicos, aniões inorgânicos e outros iões metálicos. No entanto, estudos têm mostrado frequentemente que a concentração de ião (2^+) livre é baixa, comparada aos níveis de cobre associados a sedimentos suspensos e de fundo (USPHS, 1997, Mance *et al.*, 1984).

Para plantas e animais o cobre é um dos elementos mais importantes e essenciais. No entanto, se plantas e animais são expostos a concentrações elevadas de cobre biodisponível, a bioacumulação pode ocorrer, com possíveis efeitos tóxicos.

5.3.2. Toxicidade e Essencialidade

O cobre é um nutriente essencial que é incorporado numa série de sistemas de enzimas de animais e de plantas; *e.g.* em humanos, os sistemas enzimáticos envolvidos na formação da hemoglobina, no metabolismo do carboidrato, na formação da melanina, e na ligação cruzada entre colagénios, elastinas e ceratina do cabelo (USPHS, 1997). A deficiência humana é caracterizada pela anemia, resultante da síntese deficiente de hemoglobina (Goyer, 1996). No extremo oposto, vômitos, hipotensão, icterícia, coma e até mesmo morte, podem resultar de intoxicação aguda (USPHS, 1997).

Portanto, embora o cobre seja essencial para a boa saúde, uma dose única muito grande, ou a exposição crónica elevada pode ser prejudicial (USPHS, 1997).

A toxicidade aquática do cobre é bem estudada, e há evidências experimentais de que um número considerável de espécies é sensível a concentrações dissolvidas a

partir de 1-10 µg/L (Bryan e Langston, 1992). Por exemplo, estudos mostram que para níveis de 2 µg/L, a taxa de sobrevivência de vieiras jovens de baías foi afectada de forma significativa; e, nos embriões de ostras e mexilhões, concentrações de 5 µg/L induziram a anormalidades. Uma concentração semelhante resultou num aumento da mortalidade em populações dos crustáceos isópodes *Idothea baltica* (UNEP, 1993, Bryan e Langston, 1992).

5.4. Chumbo

O seu símbolo químico (Pb) deriva do latim *plumbum* (SMTA *et al.*, 1980). É um metal pesado calcófilo, de características anfotéricas (Mendes e Oliveira, 2004), maleável (SMTA *et al.*, 1980). De coloração azul metálica, por natureza, facilmente se torna externamente de um tom cinzento, por oxidação (SMTA *et al.*, 1980). Raramente ocorre naturalmente na sua forma pura. É geralmente encontrado na forma de sulfeto no seu minério principal, a galena (SMTA *et al.*, 1980). Os outros sais inorgânicos comuns, como sejam o carbonato de chumbo (cerussite), o sulfato de chumbo (anglesite) e o clorofosfato de chumbo (piromorfite), são altamente insolúveis (SMTA *et al.*, 1980). A utilização do chumbo é já muito antiga, tendo sido usado no fabrico de vários objectos de chumbo, em pavimentos para reter humidade, como cosmético (fosfato de chumbo “chumbo vermelho”), como talismã e ainda como peso, como moeda, para vidrar louças e como revestimento de ânforas e recipientes para armazenar vinhos (Mendes e Oliveira, 2004).

5.4.1. Comportamento e Contaminação Ambiental

O chumbo faz parte de tríade de poluentes da água, a que normalmente se associam os maiores riscos para a Saúde Pública, juntamente com o mercúrio e o cádmio (Mendes e Oliveira, 2004).

Quando o chumbo é lançado no ambiente, tem um longo tempo de residência comparado à maioria dos outros poluentes. Como resultado, ele tende a acumular-se em solos e sedimentos, onde, devido à baixa solubilidade, pode permanecer acessível à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo (Sauve *et al.*, 1997, USPHS, 1997, Alloway, 1990). No entanto, assim como todos os metais, a

espécie química é crítica quando se avalia a biodisponibilidade e a potencial ameaça ao ambiente.

Os estados de oxidação 2^+ e 4^+ , são estáveis, mas a química ambiental é dominada pelo ião Pb^{2+} , seus compostos e complexos. Em geral, o ião 2^+ livre é mais tóxico do que os complexos inorgânicos, e portanto qualquer factor que aumente a complexação e diminui a concentração do ião livre pode afectar a toxicidade do chumbo negativamente. Formas orgânicas tóxicas estão também presentes no ambiente, a partir de fontes directas (fabrico, transporte e armazenamento de gasolina com chumbo e as consequentes emissões de exaustão de carro) além da possível metilação química/ biológica de chumbo inorgânico em sedimentos anaeróbios (Sadiq, 1992, Forsyth *et al.*, 1991).

Conforme mencionado anteriormente, o chumbo tem uma tendência a formar compostos com aniões que têm baixa solubilidade, como hidróxido, carbonatos e fosfatos. Portanto, a quantidade de chumbo que permanece em solução em águas de superfície (também dependente do pH e da salinidade) é frequentemente baixa. Além disso, uma fracção significativa de chumbo insolúvel pode ser incorporada em material particulado de superfície de escoamentos, ou como iões sorvidos (absorvidos e adsorvidos) ou cobertura de superfície em sedimento, ou pode ser transportada como parte de matéria orgânica viva ou não viva.

Em solos e sedimentos, o destino do chumbo é afectado por processos similares, que frequentemente levam à formação de complexos organometálicos relativamente estáveis. A maior parte do chumbo é retida nos solos e sedimentos e muito pouco é transportado em água de superfície ou água subterrânea. No entanto, o retorno para águas de superfície como resultado da erosão de particulados do solo contendo chumbo ou através da conversão de sulfato de chumbo relativamente solúvel na superfície do solo/sedimento, pode ocorrer (USPHS, 1997, Sadiq, 1992, Alloway, 1990). Assim como pode acontecer com o movimento vertical do chumbo para águas subterrâneas através da lixiviação (USPHS, 1997).

Plantas e animais podem acumular chumbo a partir da água, de solos e sedimentos, sendo as formas orgânicas mais facilmente absorvidas do que as inorgânicas.

5.4.2. Toxicidade

O chumbo é um dos metais tóxicos mais presentes entre os existentes. Ele não tem função nutricional, bioquímica ou fisiológica conhecida, e visto que não há necessidade biológica demonstrada, e que ele é tóxico para a maioria dos organismos vivos, a principal preocupação no momento é em que dose o chumbo se pode-se tornar tóxico (Goyer, 1996). Os efeitos tóxicos do chumbo são os mesmos, independentemente se ele é ingerido ou inalado e os níveis no sangue a partir de $<10-100 \mu\text{g/dl}$ em crianças, e $10-100 \mu\text{g/dl}$ em adultos foram associados a uma série de efeitos adversos. Esses efeitos incluem distúrbios no sistema nervoso, anemia e síntese de hemoglobina diminuída, doença cardiovascular, além de distúrbios no metabolismo ósseo, na função renal e na reprodução. O efeito de uma exposição relativamente baixa no desenvolvimento cognitivo e comportamental em crianças é extremamente preocupante (Pirkle *et al.*, 1998, USPHS, 1997, Goyer, 1993, Nriagu, 1998).

O chumbo é também tóxico para todo o biota aquático e, embora não seja considerado um dos metais de maior mobilidade no ambiente, ainda há evidências consideráveis mostrando a biodisponibilidade de chumbo associado a sedimentos para espécies que se alimentam de depósitos (Bryan e Langston, 1992). Além disso, o chumbo pode ser acumulado directamente de águas salgadas e doces, especialmente em organismos filtradores que utilizam as brânquias como a principal rota de ingestão de nutrientes (Sadiq, 1992). Estudos toxicológicos envolvendo invertebrados (ostras, ouriços do mar, lesmas e copépodes) frequentemente apontam uma redução no crescimento, na fertilidade, e uma supressão da reprodução, e mortalidade em concentrações de $\mu\text{g/L}$ (partes por bilhão) (WHO, 1989).

5.5. Mercúrio

O Mercúrio (Hg) é um metal pesado, de coloração prateada e único elemento encontrado na natureza, nas condições ambientais usuais, no estado líquido (SMTA *et al.*, 1980, Mendes e Oliveira, 2004).

É um dos elementos cuja acção poluente na hidrosfera é potencialmente mais perigosa e em relação ao qual têm sido descritos episódios e situações mais graves (Mendes e Oliveira, 2004).

Aparece na natureza, principalmente sob a forma de sulfuretos, sendo formado a partir de emanções vulcânicas, ou provenientes da erosão e da degradação de rochas (Mendes e Oliveira, 2004). Cinábrio e calomelanos são os principais minérios do mercúrio, tendo sido explorados há cerca de 2 300 anos (D' Itri, 1971 *in* SMTA *et al.*, 1980). As rochas hospedeiras usuais são as anfíbolas, a astrofilita, a arginina, o esfero, a esfalerite, a tetrahidrite e outros sulfuretos (Mendes e Oliveira, 2004).

O mercúrio e os derivados mercuriais presentes na ecosfera são resultantes de diversas actividades antropogénicas tais como (Mendes e Oliveira, 2004): a) exploração de minérios de mercúrio, nomeadamente do cinábrio; b) disseminação na atmosfera, devido à queima de combustíveis fósseis; c) utilização agrícola, em diversos pesticidas, produtos antifúngicos e antibactericidas; d) utilização em indústrias químicas, tais como a electrólise catalítica, entre as quais se pode destacar o fabrico do cloro e da soda, nas indústrias de pasta de papel, no fabrico de materiais plásticos, entre outros; e) utilização em indústrias eléctricas e no fabrico de instrumentos de medida; f) utilização em hospitais, actividades terapêuticas e no fabrico de produtos farmacêuticos; g) fabrico de explosivos; h) contaminação da atmosfera, após incineração de resíduos e/ou depósito em aterros.

5.5.1. Comportamento e Contaminação Ambiental

Devido ao facto de o mercúrio ser o único metal que pode existir como líquido e vapor em temperatura ambiente, o seu comportamento ambiental difere do da maioria dos outros elementos tóxicos (USPHS, 1997, WHO, 1989). O mercúrio pode existir em três estados de valência, Hg (0), Hg (I), Hg (II). Na atmosfera, o mercúrio elementar é sem dúvida a forma mais comum e, como vapor, é responsável pela propagação global do mercúrio. Além disso, num grau muito menor, o mercúrio pode estar associado a material particulado, que é removido por deposição seca ou húmida.

No ambiente aquático, o mercúrio é mais comumente encontrado no estado mercúrio (II), e o seu destino, uma vez que o composto é lançado, é dominado pela adsorção rápida a material orgânico solúvel e particulado, seguido pela floculação, precipitação e o acúmulo final no sedimento de fundo. Devido à força com a qual o mercúrio se liga ao sedimento, a troca com a coluna de água é geralmente pequena, embora possa ser acelerada em águas salinas, e na presença de altas concentrações de sulfetos (condições anóxicas) (USPHS, 1997, Bryan e Langston, 1992). A dragagem ou a ressuspensão de partículas do leito pode causar a disponibilização de mercúrio por curto período de tempo, embora os níveis de metais dissolvidos possam retornar rapidamente aos valores pré perturbação. O acúmulo de mercúrio proveniente de sedimentos pode, portanto, ser uma rota dominante para ingestão por organismos aquáticos e é responsável por concentrações relativamente altas em organismos detritívoros, tanto em sistemas de água doce quanto marinhos (Bryan e Langston, 1992).

O mercúrio inorgânico pode ser metilado por microrganismos, inerentes aos solos, sedimentos de água doce e salgada. A forma mais comum de mercúrio orgânico é o metilmercúrio (MeHg), que é solúvel, móvel, e rápido para penetrar na cadeia alimentar aquática. A retenção selectiva de (MeHg) em cada passo da cadeia alimentar, em relação ao mercúrio inorgânico, é relacionada à sua alta solubilidade em lípidos, à sua semi-vida biológica longa, e ao aumento na longevidade dos predadores de topo de cadeia (Bryan e Langston, 1992). Como resultado, o MeHg fornece um dos raros exemplos de biomagnificação metálica em cadeias alimentares (USPHS, 1997, WHO, 1989). Por exemplo, concentrações em peixes carnívoros no topo das cadeias alimentares em água doce e água salgada (como o atum e o peixe espada) são biomagnificadas 10.000 – 100.000 vezes comparando-se às concentrações encontradas na água envolvente (USPHS, 1997). A importância dessa bioacumulação é que ela geralmente é a fonte mais importante de exposição humana não ocupacional ao mercúrio.

5.5.2. Toxicidade

O mercúrio é um metal traço extremamente tóxico e não essencial, ou seja, não tem função bioquímica ou nutricional. Os mecanismos biológicos para a sua remoção são pobres e, conforme mencionado anteriormente, o mercúrio é o único metal que

se sabe que se biomagnifica, isto é, se acumula progressivamente através da cadeia alimentar (WHO, 1989).

A exposição aguda a níveis elevados de sais de mercúrio, ou a exposição crónica a doses baixas, é directamente tóxica ao rim (Zalups e Lash, 1994). Além disso, náusea e diarreia podem resultar da ingestão de grandes quantidades de sais de mercúrio inorgânico, e alguns efeitos no sistema nervoso também foram relatados (USPHS, 1997, WHO, 1989).

Os estudos sobre a toxicidade aquática do mercúrio são numerosos e mostram que MeHg é muito mais tóxico do que qualquer uma das formas inorgânicas. Estudos em invertebrados mostram reduções significativas na taxa de crescimento do mexilhão *Mytilus edulis* em concentrações de 0,3 µg/L, com o crescimento quase cessando em 1,6 µg/L, e efeitos letais agudos observados em 25 µg/L (WHO, 1989). Além disso, mudanças na actividade ciliar e valvular também foram relatadas (Naimo, 1995). Na ostra americana *Crassostrea virginica*, anormalidades nas formas embrionárias foram evidentes em concentrações de 5 – 10 µg/L, com taxas de sobrevivência de moluscos e lapas, copépodes, camarões e crustáceos, bastante afectadas quando expostos a níveis elevados de mercúrio (Bryan e Langston, 1992).

5.6. Arsénio

O Arsénio (As) encontra-se classificado como um não-metal, de natureza quebradiça, de coloração prateada (SMTA *et al.*, 1980). Encontra-se geralmente combinado a outros minerais como a arsenolite, arsenopirite, cobaltite e nicolite. A forma trióxido de arsénio (As₂O₃) é a mais comum.

É produzido, principalmente, como um subproduto na fundição de cobre e chumbo e na recuperação de outros metais como o ouro e a prata (SMTA *et al.*, 1980). É usado na manufacturação de insecticidas (arsenato de cálcio e chumbo), produtos de conservação da madeira, e herbicidas. Encontra-se amplamente distribuído na biosfera. Em áreas próximas de fundições e refinarias, a contaminação de arsénio no solo e nas plantas das comunidades locais é bastante comum (Lillie, 1970 *in* SMTA *et al.*, 1980).

5.6.1. Comportamento e Contaminação Ambiental

O Arsénio (As) encontra-se amplamente distribuído na biosfera e pode ser a maior fonte de contaminação nos organismos vivos (incluindo o Homem) em áreas perto de fundições e onde os compostos de arsénio sejam usados para controlo de pragas de insectos ou de plantas infestantes.

Peixes e crustáceos apresentam geralmente elevados níveis de arsénio e podem representar uma fonte de tomada do elemento nos produtos alimentares (SMTA *et al.*, 1980, Mendes e Oliveira, 2004).

De acordo com Mendes e Oliveira (2004) as concentrações de arsénio geralmente encontradas nas águas de consumo, não apresentam riscos sanitários significativos. No entanto, de acordo com os mesmos autores, em algumas águas mineromedicinais, os teores podem atingir os 10 mg/L, bem como em alguns poços profundos, situados em diferentes zonas do Planeta.

5.6.2. Toxicidade e Essencialidade

Alguns compostos orgânicos de arsénio encontram-se reconhecidos como estimulantes do crescimento para suínos e aves de capoeira, podendo actuar também como coccidiostáticos (SMTA *et al.*, 1980). O seu mecanismo de acção como um estimulante do crescimento assemelha-se à dos antibióticos (SMTA *et al.*, 1980). É essencial para o Homem, mas não para todos os organismos vivos (Mendes e Oliveira, 2004).

As formas orgânicas e inorgânicas de arsénio diferem muito no seu nível de toxicidade, metabolismo e excreção. A toxicidade do arsénio varia também de acordo com a espécie animal, valência do composto, solubilidade, via e tempos de exposição e absorção. De acordo com Frost (1967) *in* SMTA *et al.* (1980) nenhuma das formas do elemento se acumula nos tecidos biológicos; algumas formas são excretadas mais rapidamente do que outras.

As formas inorgânicas são mais tóxicas do que as orgânicas (SMTA *et al.*, 1980). O arsénio trivalente bloqueia especificamente a acção de enzimas lipoato-

dependentes, sendo mais tóxico que as formas pentavalentes (SMTA *et al.*, 1980). O arsénio também parece exercer uma acção tóxica através da ligação a proteínas contendo grupos SH (SMTA *et al.*, 1980, Mendes e Oliveira, 2004), podendo inibir a síntese do ATP e afectar o metabolismo energético, glucídico e lipídico (Mendes e Oliveira, 2004). O ácido arsenalítico é o menos tóxico dos compostos de arsénio investigados.

O envenenamento por arsénio é frequentemente por um síndrome clínico agudo e a morte geralmente ocorre muito rapidamente, precedida de uma doença de poucos dias de duração (SMTA *et al.*, 1980). Os sinais variam com a quantidade e o método de administração mas geralmente inclui dores abdominais, diarreia, depressão, nefrite glomerular e dermatite, esta geralmente devida ao aumento da permeabilidade capilar e necrose celular. No que respeita aos efeitos cancerígenos, são assinaláveis as consequências verificadas a nível da boca, do esófago e da laringe, possivelmente por inibição dos processos multiplicativos e dos mecanismos de reparação, a nível do DNA (Mendes e Oliveira, 2004).

Os organismos aquáticos são igualmente sensíveis ao arsénio, quando as concentrações ultrapassam 2 mg/L (Mendes e Oliveira, 2004). Pode ser bioacumulado pelos organismos aquáticos. Em algumas plantas o arsénio pode substituir o fósforo nos metabolitos celulares.

A dose letal média de arsénio é de 0,07 g/kg (Mendes e Oliveira, 2004) sendo, de acordo com os mesmos autores, todos os compostos de arsénio tóxicos para o Homem. A maior parte das intoxicações agudas com arsénio são provocadas pela ingestão accidental de compostos arseniacais, que atingem o aparelho digestivo, o sistema nervoso central, o sistema respiratório e a pele (Mendes e Oliveira, 2004). Uma dose de 100 mg de arsénio é susceptível de causar uma intoxicação grave. A influência do arsénio pode também traduzir-se numa intoxicação a longo prazo quando ocorrem ingestões diárias da ordem dos 3 a 6 mg. Situações de intoxicação deste tipo podem ser detectadas através da análise dos cabelos onde o arsénio se acumula. A acção tóxica do arsénio no homem é atenuada pela presença de selénio, tal como se verifica no caso de intoxicações pelo cádmio e pelo mercúrio.

De acordo com SMTA *et al.* (1980), apesar de haver diferenças na tolerância ao arsénio consoante a espécie, o nível máximo tolerável de arsénio para os animais domésticos é de 50 ppm para as formas inorgânicas e de 100 ppm para as formas orgânicas. A maioria dos não ruminantes é susceptível a intoxicação por As do que os ruminantes ou os cavalos.

Os sais de arsénio são eficazes em neutralizar a toxicidade por selénio nas aves de capoeira. Levander (1971) *in* SMTA *et al.* (1980), demonstrou que o arsénio diminuiu a retenção de Se no fígado e também foi o responsável por diminuir a eliminação do Se por volatilização, aumentando assim a excreção do Se para o intestino.

5.7. Manganésio (manganês)

O manganésio (ou manganês) é um metal traço essencial à vida, muito comum na natureza, constituindo 0,10% da crosta terrestre, sendo o décimo segundo elemento mais abundante. As suas propriedades químicas assemelham-se às do ferro. As suas duas valências mais importantes nos sistemas biológicos são 2^+ e 3^+ (SMTA *et al.*, 1980). É usado em grande número de indústrias, nomeadamente em metalurgia, na qual representa um dos constituintes mais usados no fabrico de aços, soldaduras (Mendes e Oliveira, 2004), ligas de cobre e alumínio, como pigmento para vidros e cerâmica, baterias de pilhas e uma grande variedade de químicos (SMTA *et al.*, 1980). Sendo o manganésio um elemento essencial à vida, participando na síntese de mucopolissacarídeos e carboidratos e ainda no metabolismo dos lípidos, é também incorporado nas rações de aves e pecuária, e usado em fertilizantes (SMTA *et al.*, 1980).

5.7.1. Comportamento e Contaminação Ambiental

A exposição humana e animal a níveis elevados de manganésio podem causar graves problemas. Estudos em animais têm mostrado que níveis elevados de manganésio na comida ou na água podem provocar alterações no cérebro, o que sugere que tais níveis possam causar lesões cerebrais. Além disso, estudos em animais indicam que o manganésio também pode ser um intoxicante reprodutivo, especialmente para machos, danificando os testículos e causando impotência (ATSDR, 1997 *in* Brigden *et al.*, 2000).

5.7.2. Toxicidade e Essencialidade

De acordo com estudos coligidos por SMTA *et al.* (1980), têm sido observados uma variedade de desordens no esqueleto, e um retardamento no crescimento em animais com deficiência em manganésio. De acordo com estes estudos, concentrações diárias de Mn iguais ou inferiores a 1,000 ppm, geralmente não provocam efeitos negativos na saúde, embora se possam observar algumas alterações metabólicas, mas não consideradas graves e possivelmente não presentes em animais que tenham uma dieta correctamente balanceada. Os suínos parecem ser mais sensíveis ao Mn do que os bovinos, caprinos, ou aves de capoeira. A teores de Mn iguais ou superiores a 2,000 ppm verifica-se, nestes animais (porcos) um crescimento retardado, anemia, lesões gastrointestinais, e por vezes sinais neurológicos. Muitos estudos têm evidenciado que não existem efeitos adversos a altos níveis de tomada de Mn porque o Mn e Fe são mutuamente antagónicos. Com baixa tomada de Fe os animais são muito mais sensíveis à toxicidade do Mn. Em contrapartida, excessos de Fe actuam como um agente protector à toxicidade do Mn. Os tecidos biológicos, à excepção da pele, do cabelo e penas, não acumulam grandes quantidades deste elemento, porque os mecanismos homeostáticos mantêm as concentrações mínimas de Mn necessárias ao metabolismo. O excesso é excretado via biliar ou pelo intestino delgado.

5.8. Níquel

O níquel é um metal pesado, calcófilo e siderófilo, com características básicas (Mendes e Oliveira, 2004). É um metal ferromagnético de cor branco- prateada. Ocorre em diversos minerais (calcopirite, pirrolite, pentlandite, garnierite, nicolite e milerite). Constitui cerca de 0,008% da crosta terrestre.

Os níveis de absorção no organismo do níquel são inferiores a 10%. Excreções diárias urinárias parecem ter iguais concentrações ao níquel absorvido quando a tomada de níquel é normal. Verificou-se uma pequena acumulação de níquel nos tecidos de ratos de laboratório recebendo através da água para bebida 5 ppm ao longo da sua vida (Schroeder *et al.*, 1974 *in* SMTA *et al.*, 1980).

O níquel, quando presente na hidrosfera, apresenta-se na forma iónica livre ou complexado, de acordo com o pH e com as características do meio líquido (Mendes e Oliveira, 2004).

5.8.1. Comportamento e Contaminação Ambiental

As emissões atmosféricas de níquel resultantes das actividades antropogénicas representam cerca de 98×10^9 g/ano, face às emissões naturais que equivalem a não mais de 28×10^9 g/ano (Mendes e Oliveira, 2004).

A sua presença nas águas é, sobretudo, de origem antropogénica, sendo geralmente reduzidos os teores de níquel nas águas subterrâneas. Nas águas superficiais, os valores são também diminutos, raramente ultrapassando 1 mg/L (Mendes e Oliveira, 2004). De acordo com os mesmos autores, na água tratada, os teores podem ser mais elevados, pelo contacto com elementos niquelados utilizados nas tubagens.

A mobilidade ambiental do níquel em condições oxidantes é mediana, tornando-se muito reduzida em condições redutoras. A mobilidade é elevada em meio ácido, sendo, pelo contrário, muito reduzida em condições neutras e alcalinas.

As principais fontes de contaminação ambiental pelo níquel são as metalurgias de cobre e zinco, as siderurgias, algumas indústrias químicas, refinarias de petróleo, deposição e incineração de resíduos, lamas residuais urbanas, fertilizantes e resíduos de tráfego automóvel. Pode ainda citar-se, como fontes naturais, a erosão e poeiras geológicas e emissões de origem vulcânica.

5.8.2. Toxicidade e Essencialidade

O níquel é um elemento essencial, envolvido na actividade enzimática, na acção hormonal, na estabilidade estrutural das macromoléculas biológicas, assim como no metabolismo em geral. Pode provocar dermatites, por contacto directo, cancro nos pulmões e outras desordens respiratórias por inalação (Mendes e Oliveira, 2004).

O níquel é relativamente pouco tóxico por via digestiva, devido à sua baixa assimilabilidade intestinal (Mendes e Oliveira, 2004). Não representam, por isso, em geral, perigo as doses encontradas nos alimentos e na água (Mendes e Oliveira, 2004).

O níquel e os seus sais, com excepção dos carbonilos, são relativamente pouco tóxicos por via digestiva, sendo a maior fracção não absorvida, mas sim eliminada por via fecal (Mendes e Oliveira, 2004). Deficiências em níquel podem provocar atrasos no crescimento de alguns animais e excesso de Níquel no solo pode provocar clorose nas plantas e até a sua morte (Mendes e Oliveira, 2004).

O mecanismo metabólico relativamente às suas funções essenciais nos organismos ainda não é bem conhecido.

O níquel é um elemento essencial ao crescimento e à absorção do Fe. Os estudos realizados não evidenciam o seu poder benéfico como suplemento e também não demonstram, em nenhum caso testado, deficiência em Ni.

Os factores que influenciam a toxicidade deste elemento não são claros e os dados mostram uma grande variedade de resposta a diferentes níveis de tomada de níquel pelo organismo, reflectindo diferenças marcadas consoante a forma do níquel administrado, a duração da administração, a espécie biológica, a idade, o estado reprodutivo e o conteúdo nutricional da dieta (SMTA *et al.*, 1980).

De acordo com SMTA *et al.* (1980) grande número de estudos relativos à toxicidade do níquel tiveram uma duração relativamente curta e altos níveis de níquel foram necessários para se detectarem efeitos toxicológicos nos animais. Níveis de 5 ppm na água de beber em ratos não mostraram qualquer efeito deletério ao longo da vida do animal (Schroeder *et al.*, 1963, 1964, 1974 *in* SMTA *et al.*, 1980). Estes estudos indicaram que a composição da dieta apresenta um efeito significativo na toxicidade do níquel. Dietas em ratos com proteínas a 14 e 11%, mostraram que a menor percentagem de proteína estava associada às menores concentrações de níquel nos tecidos biológicos dos animais. Este efeito, de acordo com os autores (Phatak e Patwardhan, 1952 *in* SMTA *et al.*, 1980) era mais marcante ao fim de quatro meses

de duração do ensaio do que em ensaios de oito meses com uma alimentação com 250 ppm de níquel como um catalizador.

Tecidos ou fluidos corporais com as concentrações mais baixas de Ni foram a bÍlis, o soro, o cérebro, o pÍncreas, os eritrÓcitos, a pele e a lÍngua (SMTA *et al.*, 1980).

O níquel reduz a retenção do azoto. Alterações verificadas nas concentrações de Zn, Fe, Mn, Cu ou Cr nos tecidos biológicos dos animais testados podem significar alterações no nível de toxicidade do níquel. Assim, recomenda-se uma alteração imediata na dieta, ao detectar-se um envenenamento de níquel a longo prazo (SMTA *et al.*, 1980).

5.9. Estanho

O estanho (Sn) é um metal maleável, branco, lustroso, cristalino e tem sido de grande importância económica desde a Idade do Bronze (SMTA *et al.*, 1980). Desde essa altura que os antigos metalúrgicos perceberam a utilidade das ligas de estanho-cobre na fabricação de armas e utensÍlios. A placa de estanho tem sido aplicada no fabrico de latas. Grandes quantidades de estanho são também usados, em fios de aço, na manufacturação de várias ligas incluindo a solda ou o bronze (SMTA *et al.*, 1980). Mais recentemente, o estanho tem sido usado em produtos radiofarmacêuticos, na medicina nuclear, em plastificantes e estabilizadores de plÁsticos. Foi também muito aplicado como fungicidas (especialmente na preservação da madeira), desinfectantes, insecticidas (controlo da mosca do gado ovino) miticidas e na incorporação de tintas antivegetativas, tintas essas que, devido à sua elevada toxicidade e persistência no ambiente, já foram proibidas pela legislação, incluindo Portugal.

5.9.1. Comportamento e Contaminação Ambiental

Entre as eventuais fontes de contaminação ambiental pelo estanho tem-se as lamas de resÍduos urbanos e/ ou as metalurgias.

As zonas próximas de unidades de reparação naval ainda revelam elevados teores de compostos organoestanosos, os quais apresentam elevada persistência,

especialmente em zonas muito ricas em matéria orgânica e na fracção anaeróbia dos sedimentos.

5.9.2. Toxicidade e Essencialidade

Experiências demonstram que o estanho é essencial ao crescimento dos pequenos roedores, como o rato de laboratório (SMTA *et al.*, 1980). Concentrações de 1ppm de estanho na água de beber a ratos, fizeram com que a taxa de crescimento dos animais aumentasse 53%, de acordo com os referidos estudos. Este aumento efectivo no crescimento dos roedores verificou-se para ambas as formas orgânicas e inorgânicas do estanho, tendo sido o sulfato de estanho aquele que apresentou melhores resultados (SMTA *et al.*, 1980). No entanto, muito pouco se sabe acerca do metabolismo do estanho.

Parece estabelecido que a contaminação por estanho no homem se deve, fundamentalmente, à ingestão de alimento enlatado conservado em meio ácido, quando as embalagens são feitas à base de ligas de estanho, mesmo que estas apresentem isolamento (SMTA *et al.*, 1980).

Foram raros os casos de estudo que revelassem a toxicidade do estanho em animais de grande porte. Quantidades aproximadamente de 2, 3, 7 e 14 mg de estanho por kg de peso corporal, não provocaram efeitos tóxicos em ratos, pombos, gatos, ou cães, respectivamente (SMTA *et al.*, 1980).

Considera-se assim que o estanho elementar apresenta uma toxicidade negligível (muito baixa). Dada a sua baixa absorção, os tecidos de animais expostos a estanho, evidenciaram níveis muito baixos deste elemento (SMTA *et al.*, 1980).

Das formas inorgânicas do estanho, o cloreto de estanho está entre os mais tóxicos. Entre as formas orgânicas mais tóxicas estão os compostos de trietil de estanho (SMTA *et al.*, 1980) e os de tributil-de-estanho (TBT).

Verificou-se, experimentalmente, que o estanho inorgânico induz anorexia acompanhada por um crescente efeito depressivo, hematopoiese ímpar, e altera o

metabolismo do cálcio. Lesões pancreáticas, hepáticas e renais parecem ter sido observadas a partir de formas inorgânicas do estanho.

Os compostos orgânicos de alquilo de estanho têm uma capacidade especial para induzir a inflamação do tracto biliar e originar o edema no sistema nervoso central a partir de uma via de administração pouco cuidada.

Estudos mais recentes apontam para uma acção disruptora no sistema endócrino dos organismos, das formas organostanosas, aspecto este que irá ser abordado mais à frente no capítulo 7 (Resultados e discussão).

5.10. Zinco

O zinco (Zn) é um elemento essencial à vida, requerido pelo organismo em qualquer estágio do seu desenvolvimento (SMTA *et al.*, 1980). Apresenta baixa toxicidade, funcionando como activador de numerosos sistemas enzimáticos (SMTA *et al.*, 1980, Mendes e Oliveira, 2004). Existe na natureza no estado sólido, nas condições ambientais normais, e apresenta características calcófilas (Mendes e Oliveira, 2004).

O zinco é explorado a partir de diversos metais, dos quais se destacam a esfalerite e a wurtzite (ZnS), a smithsonite (ZnSO₄) e a zincite (ZnO) (Mendes e Oliveira, 2004). As piroxenas, anfíbolos, micas, magnetite, entre outras encontram-se como os minerais hospedeiros deste elemento (Mendes e Oliveira, 2004).

É um elemento bastante vulgar, que se encontra muitas vezes em conjunto com o chumbo e, por vezes, com outros metais susceptíveis de prejudicar a qualidade da água para consumo humano (Mendes e Oliveira, 2004).

5.10.1. Comportamento e Contaminação Ambiental

O zinco ocorre no ambiente principalmente no estado de oxidação (2⁺), seja como ião de zinco livre (hidratado), ou como complexos e compostos dissolvidos e insolúveis (USPHS, 1997). Em solos, ele frequentemente permanece fortemente adsorvido, e no ambiente aquático se associará principalmente com matéria em suspensão antes de se acumular finalmente no sedimento (USPHS, 1997, Bryan e

Langston, 1992, Alloway, 1990). No entanto, a resolubilização em fase aquosa, mais biodisponível, é possível, sob certas condições físico-químicas, como na presença de aniões solúveis, na ausência de matéria orgânica, minerais de argila e hidróxidos de ferro e manganésio, baixo pH e uma elevada salinidade (USPHS, 1997). O zinco na sua forma solúvel (como sulfato ou cloreto, presente em cinza de incinerador, ou em resíduos de minas) tem uma hipótese muito maior de migrar pelo ambiente do que se estiver ligado à matéria orgânica como precipitado insolúvel (como resíduo de esgoto) (USPHS, 1997).

O zinco é um elemento essencial, presente nos tecidos de animais e plantas mesmo em concentrações ambientais normais. São utilizados compostos de zinco como aditivos, em rações de suínos e de galináceos. No entanto, se plantas e animais são expostos a elevadas concentrações de zinco biodisponível, a bioacumulação significativa pode resultar em possíveis efeitos tóxicos.

Os teores presentes nas águas naturais são, de acordo com os referidos autores, normalmente reduzidos e os riscos sanitários diminutos, uma vez que o zinco é muitas vezes absorvido pelos sedimentos. Deste modo, podem-se equilibrar os riscos que resultam da elevada solubilidade de alguns dos seus sais (Mendes e Oliveira, 2004).

O aparecimento de zinco nas águas pode resultar da lixiviação de terrenos e rochas, de processos de corrosão em canalizações feitas em ferro galvanizado, ou por contaminação com efluentes industriais e vários tipos (Mendes e Oliveira, 2004). As contaminações mais importantes, de acordo com Mendes e Oliveira (2004), são as provenientes de tratamentos de superfícies metálicas, da indústria de tintas e vernizes, da fabricação de têxteis ou ainda da conservação da madeira. Além disso, de acordo com os referidos autores, utilizam-se sais de zinco no fabrico de borracha vulcanizada, de produtos fluorescentes, de pilhas, de insecticidas, de fertilizantes e ainda na indústria farmacêutica. Podem verificar-se situações de poluição com zinco associadas ao tráfego automóvel, devidas à usura dos pneumáticos (Mendes e Oliveira, 2004).

5.10.2. Toxicidade e Essencialidade

O zinco é um metal essencial para a nutrição, tendo papéis enzimáticos, estruturais e regulatórios em muitos sistemas biológicos (Goyer, 1996, Aggett e Comerford, 1995). A deficiência em humanos pode resultar em consequências sérias para a saúde incluindo crescimento retardado, anorexia, depressão e sintomas neuropsiquiátricos (Aggett e Comerford, 1995). No extremo oposto, a exposição excessiva pela alimentação, tanto em humanos quanto em animais, pode causar distúrbios gastrointestinais e diarreia, dano pancreático e anemia (USPHS, 1997, Goyer, 1996).

Devido a essencialidade do zinco, recomenda-se um nível de ingestão diário de 15 mg/dia para homens, e 12 mg/dia para mulheres. No entanto, ingerir alimentos contendo grande quantidade de zinco pode induzir os sintomas citados acima.

Estudos em ambientes aquáticos mostraram que, embora o zinco não seja considerado extremamente tóxico aos organismos, ele é às vezes lançado no ambiente aquático em quantidades apreciáveis. E, em quantidades consideráveis, o zinco pode causar ruptura nas membranas celulares externas ou nas paredes celulares de organismos, resultando em rápida mortalidade (UNEP, 1993). No entanto, muitos estudos indicam que o zinco não é prejudicial apenas em concentrações altas, mas também em concentrações sub-letais mais baixas, especialmente após exposição prolongada. Por exemplo, estudos mostram que em concentrações a partir de 15 µg/L, as taxas de fixação de carbono em populações naturais de fitoplâncton diminuíram. Outros autores (Bryan e Langston, 1992) observaram que o crescimento de cultura de diatomáceas foi inibido em concentrações de 20 µg/L.

Estudos feitos a partir do crescimento da concha de mexilhões *Mytilus edulis* indica que foi afectado em uma concentração de 200 µg/L. Efeitos adversos na larva de moluscos foram observados em níveis a partir de 40 µg/L (UNEP, 1993).

O Homem recebe o zinco necessário para cobrir as suas necessidades normalmente através dos alimentos, sendo negligenciável a quantidade fornecida pela água, ou pelas poeiras atmosféricas (Mendes e Oliveira, 2004). As necessidades de zinco

variam, no caso do Homem, entre 4 e 10 mg/dia, atingindo 16 mg no caso das grávidas e dos recém- nascidos.

Conforme se referiu acima, os perigos envolvidos na presença dos metais derivam não só da sua persistência e toxicidade, como também da capacidade de concentração ao longo das cadeias alimentares. Apesar de haver elevado número de referências resultantes de estudos científicos acerca da biodisponibilidade e da toxicidade dos metais presentes no ambiente, a bibliografia disponível ainda não é conclusiva especialmente para alguns elementos e formas organometálicas.

6. O CÁLCIO E SUAS PROPRIEDADES

Os minerais são elementos inorgânicos amplamente distribuídos na natureza e que, no organismo, desempenham uma variedade expressiva de funções metabólicas que incluem activação, regulação, transmissão e controlo (Williams, 1997).

Uma melhor quantificação destes elementos em alimentos e fluidos biológicos, assim como o conhecimento dos mecanismos através dos quais exercem suas funções no organismo, só foram possíveis através do desenvolvimento de técnicas mais sensíveis e precisas que ocorreram a partir da década de setenta (Cozzolino, 1997).

Os alimentos contêm minerais a baixas concentrações, todavia variáveis e em múltiplas formas químicas. Esses minerais sofrem mudanças complexas durante o armazenamento, processamento e digestão dos alimentos. Com excepção do grupo I A (alcalinos) e do grupo VII A (halogéneos), os minerais encontram-se nos alimentos como quelatos ou oxianíons (Fennema, 2000). Relativamente às formas e propriedades químicas de muitos desses minerais contidos nos alimentos, o conhecimento científico ainda é reduzido. No entanto o comportamento dos minerais nos alimentos pode ser previsto aplicando os princípios da química inorgânica, orgânica, física e bioquímica.

Os minerais contidos nos alimentos constituem uma fonte de nutrientes fiável e essencial ao bom funcionamento do organismo quando presentes de uma forma equilibrada e biodisponível. Jogam também importantes papéis funcionais-chave nos alimentos, como por exemplo, alterações radicais na cor, textura, sabor e estabilidade dos mesmos.

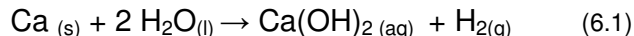
O Cálcio é um elemento essencial e o mais abundante no organismo humano. Como também é o principal elemento da concha da ostra, justifica-se uma abordagem acerca das propriedades químicas e funcionais deste elemento, importância nutritiva, biodisponibilidade, fortificação dos alimentos, suplementação nutritiva, valorização da concha da ostra como fonte de carbonato de cálcio e ainda a relação do cálcio com alguns macro e micronutrientes.

6.1. Propriedades químicas

O Cálcio (Ca), elemento químico de número atômico 20 e massa atômica 40,078 (u.m.a), encontra-se classificado na tabela periódica dos elementos como sendo um metal do grupo 2 da família dos alcalino-terrosos (Chang, 2005).

Foi isolado pela primeira vez em 1808, na forma impura, pelo químico inglês Humphry Davy mediante a eletrólise de uma amálgama de mercúrio (HgO) e cal viva (CaO), de acordo com (Chang, 2005).

É mole, maleável e dúctil, arde com chama de cor vermelha formando óxido de cálcio e nitreto. As superfícies recentes são de coloração branco-prateada que rapidamente se tornam levemente amareladas quando expostas ao ar. Na presença de humidade reage formando hidróxido com a formação de uma coloração cinza ou branca. O cálcio reage com a água fria para dar o hidróxido correspondente, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, com libertação de hidrogénio segundo a equação química (Chang, 2005):



Encontram-se conhecidos na Natureza seis isótopos estáveis: ^{40}Ca , o mais abundante na Natureza com 96,941%, ^{42}Ca (0,647%), ^{43}Ca (0,135%), ^{44}Ca (2,086%), ^{46}Ca (0,004%) e ^{48}Ca (0,187%) (Mendes e Oliveira, 2004).

De acordo com Chang (2005) a crosta terrestre contém cerca de 3,4% de cálcio em massa. O cálcio ocorre na rocha calcária, na calcite, no giz e no mármore sob a forma de CaCO_3 ; na dolomite sob a forma de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$; no gesso sob a forma de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; e na fluorite sob a forma de CaF_2 e o cálcio metálico é obtido por electrólise do cloreto de cálcio.

6.2. Propriedades funcionais

O cálcio é o mineral mais abundante no corpo humano: entre 1000 a 1500g no adulto, encontrando-se cerca de 99% no esqueleto (tecido ósseo). O cálcio além de ter um papel estrutural em vegetais e animais, desempenha um papel essencial em

numerosos processos bioquímicos e fisiológicos. Por exemplo participa na fotossíntese, na fosforilação oxidativa, na coagulação sanguínea, na contracção muscular, na divisão celular, na transmissão de impulsos nervosos, na actividade enzimática, na função da membrana celular e na secreção hormonal.

O cálcio é um catião divalente com um raio de 095 Å. As múltiplas funções que o cálcio apresenta dentro das células vivas relacionam-se com a sua capacidade para formar complexos com proteínas, carboidratos e lípidos (Fennema, 2000).

6.3. Importância nutritiva

As necessidades humanas diárias de nutrientes minerais oscilam entre poucos microgramas e um grama por dia, dependendo de muitos factores. Por várias razões, as deficiências de alguns minerais são comuns, entretanto para outros são raras ou inexistentes. Além disso, existem amplas variações nas prevalências de deficiências específicas em diferentes áreas geográficas e socio-económicas. Existem deficiências dietéticas humanas para vários minerais, entre eles o cálcio que se encontra em forma ligada nos alimentos e sua biodisponibilidade é baixa dependendo da composição do alimento ou da comida. Por isso, a deficiência deste mineral é o resultado da combinação de uma biodisponibilidade pobre e uma ingestão insuficiente (Hazell, 1985 *in* Fennema, 2000).

Por ser essencial para o funcionamento do organismo, quando existe deficiência de cálcio na corrente sanguínea (por má alimentação, questões hormonais ou outros motivos) o corpo tende a repor a deficiência retirando cálcio dos ossos. A deficiência do cálcio pode levar a osteopenia e osteoporose, na qual os ossos se deterioram e há um aumento no risco de fracturas especialmente nos ossos mais porosos.

Também sua deficiência pode causar: agitação, unhas quebradiças, propensão à cáries, depressão, hipertensão, insónia, irritabilidade, dormência no corpo e palpitações. No entanto, o excesso pode ocasionar as conhecidas “pedras” no rim, que são na verdade pequenos aglomerados de uma substância conhecida como oxalato de cálcio. Este tipo de formação é mais comum em decorrência da ingestão de cálcio de origem mineral (presente no solo e conseqüentemente na água de determinadas regiões) e também em alguns suplementos alimentares, já que este

tipo de cálcio não é muito bem absorvido pelo organismo (Bashour, Basha e Cheng, 1980, Bell, 1979 *in* Fennema, 2000).

As necessidades de cálcio estão avaliadas em cerca de 800 mg/d para o adulto, mas podem variar com a idade, maiores variações sobretudo na infância e na adolescência, no estado de gravidez e na amamentação. A capacidade de absorção varia muito, já que pode ser favorecida pela lactose e vitamina D, mas prejudicada por ácido fítico, oxalatos, fosfatos; por outro lado, o padrão alimentar pode não fornecer alimentos onde a biodisponibilidade do cálcio seja adequado (Breda, 1998).

6.4. Biodisponibilidade do cálcio

A Biodisponibilidade de um nutriente pode ser definida como a proporção de nutriente no alimento ingerido que resulta da forma acessível para sua utilização em processos metabólicos. No caso dos nutrientes minerais, a biodisponibilidade está determinada, na primeira instância, pela eficiência da absorção desde o lúmen intestinal ao sangue (Fennema, 2000).

Recentemente, com os estudos sobre biodisponibilidade, permitiu-se saber que o metabolismo dos minerais não pode ser considerado de maneira isolada. Factores fisiológicos e nutricionais podem interferir na absorção, no transporte e no armazenamento, com subsequente aumento da susceptibilidade à deficiência ou toxicidade (Bremner, 1995).

Existem várias fontes para a obtenção do cálcio. A fonte que apresenta a proporção maioritária é a do carbonato de cálcio, com cerca de 40% de Ca (Quadro 6.1), de acordo com USP DI (1988) *in* Nunes (2001).

Quadro 6.1. Principais fontes e conteúdos de cálcio (adaptado de USP DI, 1988 *in* Nunes, 2001).

Sais de cálcio	Cálcio (mg/g)	Cálcio (meq/g)	% de Cálcio
Carbonato	400	20	40
Cloreto	272	13,6	27,2
Citrato	211	10,5	21,1
Glubionato	65	3,2	6,5
Gluceptato	82	4,1	8,2
Gluconato	90	4,5	9,0
Lactato	130	6,5	13,0
Fosfato dibásico	230	11,5	23,0
Fosfato tribásico	380	19	28,0

A absorção do cálcio dos alimentos está determinada pela concentração de cálcio do alimento e a presença de inibidores ou potenciadores da absorção de cálcio (Miller, 1989, Weaver e Plawecki, 1994 *in* Fennema, 2000). A absorção do Ca relaciona-se inversamente com o log da concentração de Ca ingerido dentro de um amplo intervalo de ingestão (Heaney, Weaver e Fitzsimmons, 1990 *in* Fennema, 2000). Os principais inibidores da dieta na absorção do cálcio são os oxalatos e fitatos, sendo o oxalato o mais potente dos dois. A fibra não parece ter uma grande influência na absorção do Cálcio (Miller, 1989, Weaver e Plawecki, 1994 *in* Fennema, 2000).

O Quadro 6.2 apresenta o teor médio de Ca em alguns alimentos, a absorção ajustada, a carga de cálcio e o número de doses equivalentes ao cálcio absorvível por dose de leite de acordo com Weaver e Plawecki (1994) *in* Fennema (2000). Somente os sumos de frutos enriquecidos, proporcionam mais cálcio absorvível por dose que o leite. Estes dados mostram que é difícil alcançar através da ingestão recomendada de Ca sem consumir leite ou outros produtos lácteos ou derivado do leite.

Quadro 6.2. Conteúdo em cálcio e biodisponibilidade de alguns alimentos (adaptado de Weaver e Plawecki (1994) *in* Fennema, 2000)

Alimento	Doses (g)	Cálcio (g)	Absorção fraccional de Ca (%)	Ca absorvível Estimativa/Doses (mg)	Dose equivalente a 240 mL de leite (n)
Leite	240	300	32,1	96,3	1,0
Amêndoas	28	80	21,2	17,0	5,7
Feijão	86	44,7	17,0	7,6	12,7
Brócolos	71	35	52,6	18,4	5,2
Couve	75	25	64,9	16,2	5,9
Couve-flor	62	17	68,6	11,7	8,2
Sumos de citrinos com CCM*	240	300	50,0	150	0,064
Repolho	65	47	58,8	27,6	3,5
Leite de soja	120	5	31,0	1,6	60,4
Espinafres	90	122	5,1	6,2	15,5
Tofu, precipitado com cálcio	126	258	31,0	80,0	1,2
Folhas de nabo	72	99	51,6	31,1	1,9
Agrião	17	20	67,0	13,4	7,2

(*) CCM (Citrato-maleato cálcico)

O quadro acima (Quadro 6.2) demonstra de uma forma evidente que tanto o conteúdo em Ca dos alimentos quanto as suas possibilidades de absorção variam muito. A percentagem de absorção do cálcio proveniente do leite é menor que outros alimentos. Esta variação na percentagem de cálcio deve-se à sua maior concentração e não à sua forma disponível. No caso do espinafre e do feijão, a pobre biodisponibilidade do Ca deve-se às altas concentrações de oxalato e fitato respectivamente.

6.5. Suplementação Nutricional

6.5.1. Ingestão recomendada de nutrientes minerais

As ingestões recomendadas (Recommended Dietary Allowances, RDAs) definem-se como “ os níveis de ingestão de nutrientes essenciais que, segundo os conhecimentos científicos, são considerados adequados pela Food and Nutrition Board para satisfazer as necessidades conhecidas praticamente de todas as pessoas”. As RDAs estabelecem-se estimando as necessidades de nutriente absorvido, ajustando em função da utilização incompleta do nutriente ingerido e incorporando um factor de segurança para considerar as variações interindividuais. Por essa razão, os valores RDAs são geralmente dois valores acima do valor padrão recomendado. Isto não significa, porém - de acordo com Fennema (2000) - que os indivíduos cuja ingestão de nutrientes seja inferior ao valor médio recomendado não tenham necessariamente uma ingestão adequada. No entanto, se houver uma ingestão significativamente inferior a RDA durante um período de tempo recomendado aumenta a probabilidade de haver um *deficit* em alguns indivíduos.

Dos vinte minerais essenciais conhecidos somente sete deles se encontram publicados pela RDAs. No quadro seguinte (quadro 6.3) encontram-se apresentados os valores oficiais de ingestão diária recomendados para os sete nutrientes minerais essenciais (cálcio, fósforo, magnésio, ferro, zinco, iodo e selénio), dos quais já existem estudos suficientes para serem recomendados com segurança. Do referido quadro verifica-se que a necessidade de Ca é idêntica para ambos os sexos dentro de uma mesma faixa etária. O quadro 6.3 também evidencia que as necessidades diárias de Ca e P diferem entre si apenas no primeiro ano de vida. Também se pode extrair dos resultados do quadro 6.3 que as necessidades dos diferentes minerais estudados (à excepção do Fe) são superiores na mulher em fase de gestação e amamentação em relação a uma mulher na mesma faixa etária fora desse período.

Quadro 6.3. Ingestão diária recomendada (RDAs) para os nutrientes minerais essenciais (Ca, P, Mg, Fe, Zn, I e Se), de acordo com a faixa etária e com o sexo (adaptado de Food and Nutrition Board-National Research Council, 1989 *in* Fennema, 2000)

Categoria	Faixa etária (anos)	Minerais						
		Ca (mg)	P (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Zn (mg)	I (µg)	Se (mg)
Bebés	0,0-0,5	400	300	40	6	5	40	10
	0,5-1,0	600	500	60	10	5	50	15
Crianças	1-3	800	800	80	10	10	70	20
	4-6	800	800	120	10	10	90	20
	7-10	800	800	170	10	10	120	30
Homens	11-14	1200	1200	270	12	15	150	40
	15-18	1200	1200	400	12	15	150	50
	19-24	1200	1200	350	10	15	150	70
	25-50	800	800	350	10	15	150	70
	> 51	800	800	350	10	15	150	70
Mulheres	11-14	1200	1200	280	15	12	150	45
	15-18	1200	1200	300	15	12	150	50
	19-24	1200	1200	280	15	12	150	55
	25-50	800	800	280	15	12	150	55
	> 51	800	800	280	10	12	150	55
Grávidas		1200	1200	320	30	15	175	65
Lactantes (1 ^{os} 6 meses)		1200	1200	355	15	19	200	75
Lactantes (2 ^{os} 6 meses)		1200	1200	340	15	16	200	75

As necessidades mínimas estimadas de sódio, cloro e potássio (em mg) de acordo com o peso médio dos indivíduos (em kg) estão indicadas no quadro seguinte (Quadro 6.4)

Quadro 6.4. Ingestão mínima de Na, Cl e K (em mg) estimada de acordo com o peso médio individual (adaptado de Food and Nutrition Board-National Research Council, 1989 *in* Fennema, 2000)

Idade	Peso (kg)	Electrólitos		
		Na (mg)	Cl (mg)	K (mg)
0,0 – 0,5	4,5	120	180	500
0,5 – 1,0	8,9	200	300	700
1,0	11,0	225	350	1000
2,0 – 5,0	16,0	300	500	1400
6,0 – 9,0	25,0	400	600	1600
10,0 – 18,0	50,0	500	750	2000
> 18	70,0	500	50	2000

O quadro 6.4 mostra uma necessidade crescente de Na, Cl e K durante o período de crescimento desde o nascimento até aos 10 anos de idade, com estabilização de Na e K e um decréscimo de Cl a partir dessa idade. As necessidades diárias de ingestão consideradas seguras e adequadas para alguns nutrientes minerais como o Cobre, o Manganês, o Flúor, o Crómio e o Molibdénio de acordo com diferentes faixas etárias de uma população, estão apresentadas no quadro 6.5, embora os resultados necessitem de uma investigação mais profunda.

Quadro 6.5. Ingestão diária considerada segura e adequada para os nutrientes minerais Cu (mg), Mn (mg), F (mg), Cr (µg) e Mo (µg), nas diferentes faixas etárias de uma população humana (adaptado de Food and Nutrition Board-National Research Council, 1989 *in* Fennema, 2000)

Categoria	Faixa etária (anos)	Minerais				
		Cu (mg)	Mn (mg)	F (mg)	Cr (µg)	Mo (µg)
Bebés	0,0 – 0,5	0,4 – 0,6	0,3 – 0,6	0,1 – 0,5	10 – 40	15 – 30
	0,5 – 1,0	0,6 – 0,7	0,6 – 1,0	0,2 – 1,0	20 – 60	20 – 40
Crianças	1 - 3	0,7 – 1,0	1,0 – 1,5	0,5 – 1,5	20 – 80	25 – 50
	4 - 6	1,0 – 1,5	1,5 – 2,0	1,0 – 2,5	30 – 120	30 – 75
	7 - 10	1,0 – 2,0	2,0 – 3,0	1,5 – 2,5	50 – 200	50 – 150
Adolescentes	> 11	1,5 – 2,5	2,0 – 5,0	1,5 – 2,5	50 – 200	5 – 250
Adultos	> 18	1,5 – 3,0	2,0 – 5,0	1,5 – 4,0	50 - 200	75 - 250

6.5.2. Ingestão de suplementos de nutrientes minerais de acordo com ADA – Associação Dietética Americana.

Quando a selecção de alimentos numa dieta é limitada, a suplementação de nutrientes pode ser útil para se alcançar as Doses Diárias Recomendadas (as chamadas RDAs). Exemplos incluem suplementação de vitamina B12 para vegetarianos que eliminam todos os produtos animais da dieta; ácido fólico, ferro e cálcio para mulheres grávidas; mulheres que possuem fluxo aumentado durante a menstruação podem precisar de ferro adicional; vitamina D para aqueles com baixa ingestão de leite e pouca exposição aos raios solares; e um suplemento multivitamínico e mineral para aqueles que seguem dietas para redução de peso severas. A suplementação terapêutica é indicada para tratar ou prevenir deficiências de nutrientes dentre várias situações clínicas específicas. Uma variedade de pessoas podem precisar de suplementação vitamínica e mineral. No entanto, pesquisas têm mostrado que as pessoas que mais tomam suplementos são aquelas que já têm dietas adequadas.

A Associação Dietética Americana (ADA) afirma que a melhor estratégia nutricional para promover a saúde e reduzir o risco de doença crónica é a obtenção de nutrientes através de uma variedade de alimentos. A suplementação vitamínica/mineral deve ser bem analisada e mostrar evidências científicas de segurança e efectividade.

A ADA afirma ainda que, embora os suplementos de nutrientes não devam ser usados como substituto de uma dieta saudável, algumas evidências sugerem que usuários de suplementos consomem menos nutrientes provenientes de alimentos do que aqueles que não usam suplementos. E além disso, em determinados casos, a suplementação de nutrientes pode causar um desequilíbrio ocasionando toxicidade ao organismo. Muitos problemas associados com altas doses de um único nutriente podem reflectir interacções que resultam em deficiência relativa de outro nutriente. Por exemplo, altas doses de Vitamina E pode interferir na acção da vitamina K e aumentar o efeito de drogas anticoagulantes, o que pode causar hemorragia. Altas doses de cálcio inibe a absorção de ferro e, possivelmente, outros elementos traços (minerais). Ácido fólico pode mascarar sinais hematológicos da deficiência da vitamina B12, que se não for tratada, pode resultar em danos neurológicos irreversíveis.

A toxicidade causada pelo desequilíbrio dos nutrientes é menos provável acontecer quando os nutrientes derivam dos alimentos. A maioria das toxicidades por nutrientes ocorre devido à suplementação. Muitas vezes as doses ingeridas ultrapassam 25 a 50 vezes o recomendado para as vitaminas C e E, por exemplo. Segundo a ADA, comer uma variedade de alimentos é a melhor saída para se obter nutrientes essenciais, mas reconhece que existem aqueles que optam por suplementos, e recomenda a essas pessoas que utilizem suplementos com baixos níveis de nutrientes os quais não devem ultrapassar as RDA (Doses Diárias Recomendadas), visto que tais pessoas também recebem nutrientes provenientes dos alimentos.

Quando a dieta está deficiente, a suplementação vitamínica pode melhorar o desempenho. E, em determinadas situações, a suplementação mineral também é necessária, como por exemplo: alguns jovens atletas que possuem uma baixa ingestão de cálcio, correm o risco de uma redução do pico da massa óssea, sendo necessária uma suplementação; a deficiência de ferro pode prejudicar o desempenho e precisa ser corrigida com a suplementação deste mineral, bem como outros casos específicos que devem ser reconhecidos e avaliados por um médico.

6.6. Factores que influenciam na biodisponibilidade do cálcio

O processo de absorção dos minerais e os factores que influenciam esse processo de absorção no organismo são extremamente complexos (Fennema, 2000). Além do mais, a especiação dos minerais no tracto gastrointestinal, ainda não é conhecido, apenas se sabe que existe. Os factores que influenciam na biodisponibilidade dos minerais e em especial do cálcio, são o resultado de numerosos estudos científicos e podem-se resumir nos seguintes (Fennema, 2000):

a) Forma química do mineral no alimento: as formas muito insolúveis são mais dificilmente absorvidas pelo organismo; o ferro heme absorve-se mais eficazmente que o Fe não-heme;

b) Ligantes do alimento: os ligantes que formam quelatos solúveis com metais podem potenciar a absorção de alguns alimentos (e.g. EDTA - ácido etilenodiaminotetracético); por outro lado, ligantes que formam quelatos insolúveis

com minerais podem reduzir a absorção (e.g. o oxalato inibe a absorção de cálcio, e o ácido fítico inibe a absorção de ferro, zinco e cálcio).

N.B. Os agentes quelantes (ou sequestrantes) protegem os produtos de muitas reacções enzimáticas que podem promover a deterioração durante o processamento e armazenamento. Estas substâncias ligam-se a muitos dos minerais presentes nos alimentos (e.g., iões cálcio e magnésio) que são requeridos como co-factores para a actividade enzimática de certas proteínas. Um dos compostos mais utilizados para este fim é o EDTA - ácido etilenodiaminotetracético.

c) Actividade redox dos componentes do alimento: Os redutores (e.g. ácido ascórbico) favorecem a absorção do ferro; porém têm uma influência pequena noutros minerais e os oxidantes inibem a absorção do ferro.

d) Interacções mineral - mineral: as altas concentrações de um mineral na dieta podem inibir a absorção de outro: o cálcio inibe a absorção do ferro, o ferro inibe a absorção do zinco, o chumbo inibe a absorção do ferro.

e) Estado fisiológico do consumidor: a regulação homeostásica dos minerais do organismo podem operar no sítio de absorção, conduzindo a uma maior absorção em situações de deficiência e uma menor absorção nas condições adequadas. Tem-se o exemplo o ferro, o cálcio e o zinco. Transtornos que conduzam a uma mal absorção reduzem a absorção de minerais; a absorção de ferro e cálcio reduz-se na acloridria (secreção reduzida do suco gástrico). Diminui a eficiência de absorção com a idade do indivíduo.

6.7. Fortificação dos alimentos com cálcio

A Fortificação de alimentos pode ser definida de acordo com a FDA como a adição complementar de micronutrientes (vitaminas e minerais) ao conteúdo de alimentos de uso massivo, visando garantir sua ingestão adequada.

Os alimentos constituem a fonte prioritária de cálcio para que se supra suas necessidades, de acordo com muitas organizações profissionais de saúde e médicos especialistas (Williams, 1997). A Associação Americana Dietética afirma que "a melhor estratégia nutricional para promover a saúde óptima e a redução nos riscos de doenças crónicas é escolher uma ampla variedade de alimentos" (Reddy, 1997). O Painel de Prevenção, Diagnóstico e Tratamento da Osteoporose do Instituto Nacional de Saúde (NIH) afirma que "a fonte preferencial de cálcio está nos

alimentos ricos em cálcio, como os produtos lácteos" (Bremner, 1995).

Da mesma forma, o Painel de Especialistas em Ingestão Ótima de Cálcio (Al-Masri, 1995) do NIH e a Associação Médica Americana (Walter, 2000) recomendam que o cálcio deve ser obtido principalmente de alimentos naturais, particularmente produtos lácteos. O leite e outros alimentos lácteos formam a principal fonte de cálcio da dieta, fornecendo 72% do cálcio disponível nos alimentos dos Estados Unidos (Yan, 1996). O baixo consumo de leite e outros alimentos lácteos é, em grande parte, responsável pelas baixas ingestões de cálcio (Fordyce, 1987).

Para pessoas que têm dificuldade em suprir suas necessidades de cálcio a partir dos alimentos naturalmente contendo cálcio, alimentos fortificados e suplementos são opções para ajudar a otimizar a ingestão deste mineral (Bremner, 1995, Al-Masri, 1995).

Apesar de ser relativamente fácil suprir as recomendações de cálcio se uma variedade de alimentos é consumida, de acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) (Brodie, 1980), poucos norte-americanos suprem. A discrepância entre a ingestão de cálcio e as recomendações levou à comercialização de um número crescente e uma variedade de alimentos e bebidas fortificadas com cálcio (Hallberg, 1998, Ler, 1986).

Os alimentos fortificados com cálcio podem ser uma opção razoável para ajudar algumas pessoas a aumentar suas baixas ingestões deste mineral (Freeland-Graves, 1991). Entretanto, a opção por alimentos fortificados com cálcio, particularmente à custa de alimentos naturalmente contendo cálcio, não é a melhor forma de suprir as recomendações de ingestão de cálcio. Várias preocupações vêm sendo levantadas com relação ao uso de alimentos e bebidas fortificadas com cálcio (Sokoll, 1992). Essas preocupações centram na incapacidade de alimentos fortificados com cálcio de corrigir padrões ruins de dietas, o risco de excesso de cálcio, biodisponibilidade desconhecida de cálcio e potencial de efeitos negativos ou dietas excessivamente ricas em cálcio em outros nutrientes, como minerais traço.

De acordo com a Academia Nacional de Ciências (NAS) o nível máximo tolerável deverá ser de 2.500 mg de cálcio por dia (Heller, 1999).

As actuais recomendações dietéticas para cálcio são de 210 mg para bebés de 0-6 meses e 270 para bebés de 7-12 meses, 500 mg para crianças de 1 a 3 anos, 800 mg para crianças de 4 a 8 anos, 1300 mg para adolescentes de 9 a 18 anos, 1000 mg para adultos com idade de 19 a 50 anos e 1200 para adultos com idade de 51 anos ou mais (Heller, 1999). No entanto, o consumo de cálcio da maioria da população é menor do que as recomendações dietéticas de cálcio (Heller, 1999, Dawson-Hughes, 1990).

De acordo com uma pesquisa feita nos Estados Unidos de 1989-1994 (NHANES III), a maioria das mulheres do país de todos os grupos étnicos de mais de 11 anos de idade não consome a quantidade recomendada de cálcio (Heller, 1999). Similarmente, dados de outra pesquisa de 1994-96 (CSFII) revelam que muitos grupos populacionais, particularmente adolescentes, mulheres mais velhas e idosos, consomem dietas contendo significativamente menos cálcio do que o recomendado (Dawson-Hughes, 1990). No geral, homens de todas as idades têm maiores consumos de cálcio do que as mulheres, presumivelmente devido às maiores ingestões de energia pelos homens.

A baixa ingestão de cálcio é de particular preocupação considerando as crescentes evidências científicas que suportam o papel benéfico do cálcio na saúde (Sheikh, 1987, Miller, 1988, Argiratos, 1994). O consumo de uma quantidade adequada de cálcio ou alimentos lácteos ricos em cálcio tem demonstrado reduzir os riscos de osteoporose (Spencer, 1984, Dawson-Hughes, 1986), hipertensão (Spencer, 1992, Hwang, 1992) e outros factores de risco para doenças cardiovasculares (Pecoud, 1975, Crowther, 1984), certos cancros como o cancro de cólon (Homik, 2000), de mama (Haram, 1993), derrames cerebrais e pedras nos rins (Brodie, 1980).

Pesquisas suportam um potencial papel benéfico do cálcio e dos produtos lácteos no controlo do peso (Hahn, 1972), bem como outras desordens, como síndrome pré-menstrual, síndrome do ovário policístico, intoxicação por chumbo e doença periodontal (Miller, 1988). Claramente, existem muitas boas razões de saúde e económicas para otimizar o consumo de cálcio. A questão é como melhor suprir as necessidades de cálcio.

6.7.1. Política de Fortificação de Alimentos

Apesar das tentativas do FDA de regulamentar a fortificação de alimentos, o *guidelines* desde 1980 são os mais recentes reguladores a datar. Como indicado na CFR §104.20 *in* Cannon (2006).

A FDA não incentiva a adição indiscriminada dos nutrientes ao alimento, nem considera apropriado a fortificação de produtos frescos: carne, aves domésticas, ou produtos a base de peixes. Também não recomenda a fortificação a alimentos como *snacks*; açúcares, doces e bebidas carbonatadas. Para preservar o balanceamento dos nutrientes na dieta, os fabricantes de alimentos fortificados são incentivados a utilizar estes princípios ao adicionar “nutrientes ao alimento”. Concordando à política, um “nutriente...pode apropriadamente ser adicionado a um alimento” , nas seguintes condições:

- 1) Corrigir a deficiência de um nutriente específico em populações onde haja suficiente informação para identificar determinado problema nutricional. Tem-se como exemplo gestantes, idosos, entre outros;
- 2) Repor determinado nutriente ou nutrientes a um nível que seja representativo no alimento sempre que haja perdas nutricionais durante o armazenamento, manuseamento e processamento de um determinado alimento;
- 3) Manter o balanceamento dos teores de vitaminas, minerais e proteínas de um determinado alimento através da apresentação de um estudo em função da estabilidade do nutriente no alimento, da disponibilidade fisiológica do nutriente fora do alimento e da soma total do nutriente no alimento (adicionado + já existente) não devendo exceder o valor máximo recomendado.
- 4) Evitar a substituição de um alimento com deficiência nutritiva por um alimento tradicional.

Pelo exposto, verifica-se que a FDA desaconselha o consumo diário exagerado de alimentos fortificados em substituição aos alimentos com o teor nutricional natural.

6.8. Relação Cálcio *versus* macro – micro nutrientes em nutrição humana

Um dos factores que interferem na biodisponibilidade dos minerais diz respeito às interacções que ocorrem entre os mesmos (Cozzolino, 1997, Bremner, 1995). De acordo com Couzi *et al.* (1993) as interacções entre minerais podem ocorrer de forma directa ou indirecta. As interacções directas são geralmente fenómenos competitivos que ocorrem durante a absorção intestinal ou utilização tecidual, enquanto que as indirectas ocorrem quando um mineral está envolvido no metabolismo do outro, de modo que a deficiência de um acarreta num prejuízo de função do outro.

Apesar do conhecimento ainda ser limitado, algumas interacções parecem estar bem estabelecidas e, sob algumas circunstâncias, podem ter implicações profundas na saúde humana (Lobo e Tramonte, 2004).

As possíveis interacções entre estes micronutrientes devem ser consideradas a fim de não comprometer o estado de saúde com relação a um outro mineral. Ir-se-á apresentar algumas dessas relações entre os micronutrientes e o cálcio uma vez que, de acordo com SMTA *et al.* (1980), a concha é constituída maioritariamente por carbonato de cálcio.

6.8.1. Cálcio *versus* Ferro

Os efeitos da suplementação de cálcio sobre a absorção do ferro têm sido documentados em alguns estudos. Dawson - Hughes *et al.* (1990) verificaram os efeitos da suplementação de 500mg de cálcio elementar (carbonato de cálcio e hidroxapatita) sobre a absorção de 3,6mg de ferro não-heme em mulheres pós-menopausa. Os mesmos observaram uma redução de 50% a 60% na absorção do ferro de uma refeição (café da manhã) marcada extrinsecamente com (Baron *et al.*, 1999) Fe, contendo também 227mg de cálcio.

Da mesma forma, Cook *et al.* (1991) observaram uma redução na absorção do ferro não-heme de uma refeição composta por hambúrguer quando da suplementação de 600mg de cálcio na forma de citrato de cálcio ou fosfato de cálcio. Na forma de carbonato de cálcio não houve redução na absorção.

A suplementação com diferentes doses de cálcio foi estudada por Hallberg *et al.* em adultos. Para tal, os autores utilizaram uma refeição teste (espécie de pão à base de farinha de trigo com manteiga) marcada com Fe (Baron *et al.*, 1999). As diferentes quantidades de cálcio na forma de cloridrato de cálcio (40, 75, 165, 300 e 600mg) foram adicionadas em duas diferentes séries: na preparação da massa da refeição, antes ou após a sua cozedura. Segundo Hallberg (1980), acima de 300mg, a inibição estava directamente relacionada a dose. Apesar da adição do cálcio antes da cozedura ter reduzido a fermentação do fitato, o que poderia ter interferido na absorção do ferro, a sua absorção também foi significativamente diminuída quando o cálcio foi adicionado na refeição pronta, que continha pequena quantidade de fitato. No mesmo estudo, os autores observaram que a absorção do ferro heme de uma refeição com hambúrguer foi marcadamente diminuída com 165mg de cálcio, sugerindo que o efeito do cálcio estaria relacionado a uma transferência de ferro na mucosa. Estes dados atentam para a importância de não se oferecer os suplementos de cálcio juntamente com as refeições que contenham ferro.

Neste sentido, Gleerup *et al.* (1995) procuraram verificar a possibilidade de diminuir a inibição do ferro não-heme pelo cálcio pela diminuição deste último no almoço e no jantar, haja vista que estas são as refeições em que normalmente são fornecidas as maiores quantidades de ferro durante o dia. Desta forma, 937mg de cálcio foram oferecidos diariamente a 21 mulheres em diferentes horários de ingestão. No final da experiência, os autores concluíram que a absorção poderia aumentar de 1,32mg para 1,76mg de ferro diário (34%), se a ingestão de ferro se desse somente no pequeno-almoço e na ceia.

Em contrapartida, Reddy e Cook (1997) não verificaram efeito significativo do cálcio sobre a absorção do ferro não-heme numa dieta variada.

Apesar da maioria dos estudos ter evidenciado o potencial do cálcio em reduzir a absorção do ferro, Fairweather-Tait (1995) relata ainda que o facto mais importante na interacção entre estes dois minerais diz respeito aos efeitos sobre os níveis de ferro corporais. Segundo alguns estudos citados pelo autor, suplementos de cálcio parecem não reduzir as reservas de ferro corporal, medidas pela concentração de ferritina plasmática.

6.8.2. Cálcio *versus* Zinco

A interacção entre o cálcio e o zinco tem merecido a atenção de Dawson-Hughes *et al.* (1990) no qual verificou o efeito da suplementação de 500mg de cálcio elementar (carbonato de cálcio e hidroxapatita) sobre o zinco (3,62mg), não foi observada redução na absorção deste mineral.

Segundo estudos de Wood e Zheng (1997) sobre o assunto têm mostrado resultados controversos. Os mesmos autores avaliaram o efeito da ingestão de grandes quantidades de cálcio sobre a absorção do zinco em mulheres pós-menopausa. Estas receberam uma dieta padronizada contendo 17,6mg de zinco e 890mg de cálcio por dia e, após 12 dias, receberam mais 468mg de cálcio na forma de um alimento ou de um suplemento (fosfato de cálcio). O balanço de zinco foi significativamente reduzido durante o tratamento com altas doses de cálcio. Num segundo estudo, a ingestão de 600mg de cálcio junto com a refeição diminuiu a absorção de zinco em 50%, concluindo que dietas com altos teores de cálcio parecem aumentar as necessidades de zinco em adultos.

Mulheres durante a fase de lactação que receberam suplementos de cálcio (1000mg por dia) apresentaram concentrações plasmáticas de zinco similares às de mulheres que não receberam suplementação, sugerindo que o seu uso a longo prazo parece não ter efeito sobre o estado de zinco.

Cozzolino (1997) relata que a interacção entre cálcio e zinco é mais pronunciada na presença de fitato. Na presença de cálcio, o complexo cálcio: fitato/zinco pode afectar adversamente o balanço de zinco em humanos, ocasionando problemas em dietas vegetarianas ou de populações de países em desenvolvimento, cuja ingestão de zinco é baixa e a de fitato é alta, quando numa relação molar maior que 200mmol por 1000 calorias.

Neste sentido, Walter *et al.* (2000) observaram que a interacção cálcio-fitato-zinco pode prejudicar a biodisponibilidade de zinco em ratos em crescimento.

Apesar da relação cálcio-fitato-zinco ser postulada como um prognóstico da biodisponibilidade de zinco (Fordyce, 1987), esta interacção é bastante complexa e

a relação pode ter valor prognóstico limitado (Lönnerdal *et al.*, 2000). Lönnerdal *et al.* (1984) adicionaram cálcio numa fórmula infantil à base de soja e observaram que a absorção de zinco aumentou significativamente quando comparada com a fórmula regular, sugerindo que a relação fitato-zinco seria mais importante para prever a absorção do zinco do que a relação que compreende o cálcio.

6.8.3. Cálcio *versus* Fósforo

O fósforo está intimamente associado ao cálcio na nutrição humana, sendo chamado de seu gêmeo metabólico. Desta forma, os factores que favorecem ou dificultam a absorção do fósforo são praticamente os mesmos do cálcio. Para ajudar a manter o equilíbrio normal sérico cálcio-fósforo (Williams, 1997), as suas quantidades na dieta devem ser equilibradas em 1:1 (Williams, 1997). Entretanto, suplementos de cálcio ou mesmo elevadas ingestões de cálcio podem comprometer este equilíbrio e alterar a absorção do fósforo.

Os efeitos do cálcio no metabolismo do fósforo foram estudados em adultos por Spencer *et al.* (1984), utilizando 200, 800 e 2000mg/dia de cálcio e 200 e 800mg/dia de fósforo. A adição de diferentes quantidades de cálcio levou a uma diminuição significativa na excreção urinária de fósforo e a um aumento na excreção fecal de fósforo.

Al-Masri (1995) estudou a absorção e excreção endógena de fósforo em frangos alimentados com dieta contendo diferentes relações Ca: P (1:1; 1,5:1; 2:1 e 2,5:1) e observou que quanto maior esta proporção, menor eram a absorção e a excreção endógena e maior a retenção do fósforo.

Walter *et al.* (2000) evidenciou uma diminuição na dependência de doses na absorção aparente de fósforo em ratos suplementados com 2, 4, 6 e 8g/kg de ração de cálcio.

Apesar dos estudos apresentarem resultados controversos, o que pode ser explicado pelo emprego de diferentes metodologias, o uso de suplementos de minerais ou de alimentos fortificados deve levar em consideração possíveis

interacções entre minerais. É necessária a realização de novos estudos que venham a elucidar a questão das interacções entre minerais.

6.9. Valorização da concha da ostra como fonte de carbonato de cálcio

As estatísticas oficiais como a FAO mostram que a ostra, em especial a ostra japonesa (*Crassostrea gigas*) é a espécie mais produzida a nível mundial.

Já foi referido anteriormente que da matéria-prima extraída das conchas de moluscos ricas em Carbonato de Cálcio (ostras e mariscos), podem ser produzidos medicamentos indicados na reposição de cálcio para manutenção de um esqueleto ósseo sadio, ajudando a corrigir problemas de osteoporose, evitando o enfraquecimento dos tecidos ósseos (osteomalacia), minimizando as dores resultantes da contracção muscular e prevenindo a deformação óssea a qual pode conduzir ao raquitismo.

A determinação de proteínas e de cálcio em farinha de concha do mexilhão da espécie *Perna perna*, realizada por Pessatti e Souza (1997) in Oliveira (2005), mostrou níveis de cálcio bem semelhantes aos encontrados para ostras. Ainda Finkelstein *et al.* (1993) in Oliveira (2005) obtiveram, a partir de conchas de ostras secas e moídas (de resíduos de processamento industrial), um produto capaz de fornecer a vacas em fase de lactação, cerca de 65% de cálcio.

6.10. Valorização da concha da ostra como matéria-prima na indústria

O carbonato de cálcio, sendo o principal constituinte das conchas, o não aproveitamento da concha das ostras constitui um desperdício dessa matéria-prima. Actualmente, de acordo com Oliveira (2005), o carbonato de cálcio é usado em: estrada (como *filler* para misturas betuminosas), pasta de papel (substituindo em parte a matéria prima vegetal), mármore compacto para pavimentos e revestimentos, adubos e pesticidas, rações (alimentos compostos para animais), indústria da cerâmica (matéria prima para cerâmica de pasta calcária de faianças), indústria dos tijolos, indústria das tintas, espumas de polietileno, indústria dos talcos, indústria dos vidros, indústria do cimento, indústria dos vernizes e borrachas, impermeabilização de lagoas, selagem de lixeiras (material impermeabilizante), correcção de pH em

solos, medicamentos e carga em polímeros. A escolha do carbonato de cálcio como carga em polímeros, mais especificamente PVC, deve-se a factores como a existência de tecnologias de transformação de conchas acessíveis e de baixo custo, que poderiam ser utilizadas por cooperativas de maricultores, e a proximidade de empresas que poderiam absorver o carbonato produzido.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No sentido de se avaliar a possibilidade de utilizar as conchas da ostra como fonte de carbonato de cálcio (cálcio elementar) como suplemento alimentar em Portugal, foi feita uma caracterização química da composição das valvas em duas espécies de ostra: *Crassostrea angulata* (Ostra Portuguesa) e *Crassostrea gigas* (Ostra do Pacífico ou Ostra Japonesa). Os elementos químicos analisados foram os seguintes: Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Ferro (Fe), Sódio (Na), Potássio (K), Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Alumínio (Al), Crómio (Cr), Arsénio (As), Mercúrio (Hg), Cobalto (Co), Manganésio/ Manganês (Mn), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Estanho (Sn) e Zinco (Zn). O material biológico para análise foi separado por espécie, por data e local de colheita. Os teores médios de cada elemento químico analisado na concha das ostras dos diversos locais amostrados, encontram-se apresentados em Anexo.

A ostra Portuguesa (*C. angulata*), conforme já referido, foi colectada em bancos ostreícolas naturais onde ainda se desenvolve, em três locais: Estuário do rio Sado (Monte da Pedra), estuário do rio Mira (Roncão) e no Algarve (Fuzeta). A amostragem no campo seguiu uma estratégia aleatória e as amostras eram constituídas por formas adultas. As suas conchas encontravam-se devidamente armazenadas como consequência de um estudo anterior da ostra como indicador biológico de poluição (Pessoa *et al.* 2000, 2001).

Seguiu-se um ciclo de crescimento numa estação de piscicultura de nome Sapalsado com a espécie *C. gigas*, espécie de grande valor comercial e que não faz parte das comunidades vivas naturais dos estuários em Portugal. As formas juvenis (“semente”) foram importadas de França, a partir de unidades de reprodução específicas da ostra.

7.1. Estudos de Biometria

7.1.1. Biometria da *Crassostrea angulata* (Ostra Portuguesa)

O Quadro seguinte (Quadro 7.1) apresenta os dados biométricos (dimensões e pesos) médios das amostras referentes à Ostra Portuguesa (*Crassostrea angulata*) colectadas nos bancos naturais (Sado, Mira e Fuzeta).

Quadro 7.1. Características biométricas (mm) médias e peso vivo (g) médio individual da Ostra Portuguesa (*C. angulata*) de acordo com o seu local de crescimento

Espécie	Local	Biometria			Peso	
		Tamanho (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Total	Concha
<i>Crassostrea angulata</i>	Sado	74,31±14,76	47,62±7,90	43,23±9,91	90,853±39,628	74,858±34,304
	Mira	80,57±29,38	50,08±13,80	33,66±13,16	89,398±83,622	75,528±76,446
	Algarve	78,06±6,42	46,27±5,33	27,25±3,24	47,328±9,948	36,315±7,678

O tamanho médio individual situou-se aproximadamente nos 77 mm, sendo que o peso médio individual total (concha + parte edível) na amostra do Algarve foi marcadamente inferior às do Sado e do Mira por esta apresentar a concha muito menos espessada relativamente às outras amostras. Este ponto acerca do espessamento da concha será abordado mais detalhadamente no ponto 7.4.

7.1.2. Evolução do crescimento da espécie *C. gigas*

O período de análise decorreu num tanque de entrada de uma unidade de piscicultura (Sapalsado) ao longo de oito meses. O Quadro 7.2 e os gráficos (Figuras 7.1 e 7.2) mostram a evolução do crescimento da ostra neste período.

Verifica-se que a ostra apresentou uma boa taxa de crescimento, tanto em tamanho como em peso, atingindo o tamanho comercial (cerca de 80 mm) ao fim de seis meses (aproximadamente).

Quadro 7.2. Características biométricas (mm) médias e peso vivo (g) médio individual de *C. gigas* produzida na estação de piscicultura Sapalsado (adaptado de Pessoa e Oliveira, 2006).

Data	Biometria (mm)			Peso (g)	
	Tamanho	Largura	Espessura	Total	Concha
11.11.2003	46,90±5,33	34,73±4,19	17,33±3,47	10,243±2,290	5,592±1,154
02.12.2003	57,23±7,69	40,14±5,98	19,94±3,59	18,789±5,077	9,721±2,690
13.01.2004	70,97±9,87	51,40±4,77	23,20±2,37	32,930±5,932	17,889±3,195
10.02.2004	72,98±10,27	50,85±5,89	24,52±4,69	36,996±12,006	17,277±5,503
11.03.2004	80,13±8,83	53,50±6,52	27,33±4,33	47,517±11,839	25,710±6,650
15.04.2004	88,24±11,62	62,35±10,30	28,65±3,33	66,257±19,440	38,011±12,710
20.05.2004	93,16±9,62	65,76±8,75	34,16±5,63	84,069±20,881	47,650±11,997
14.06.2004	90,25±12,98	59,83±7,89	33,42±5,44	92,989±31,574	50,902±17,639
Média	72,97±17,58	50,94±11,63	25,34±6,84	44,412±30,650	23,891±17,451

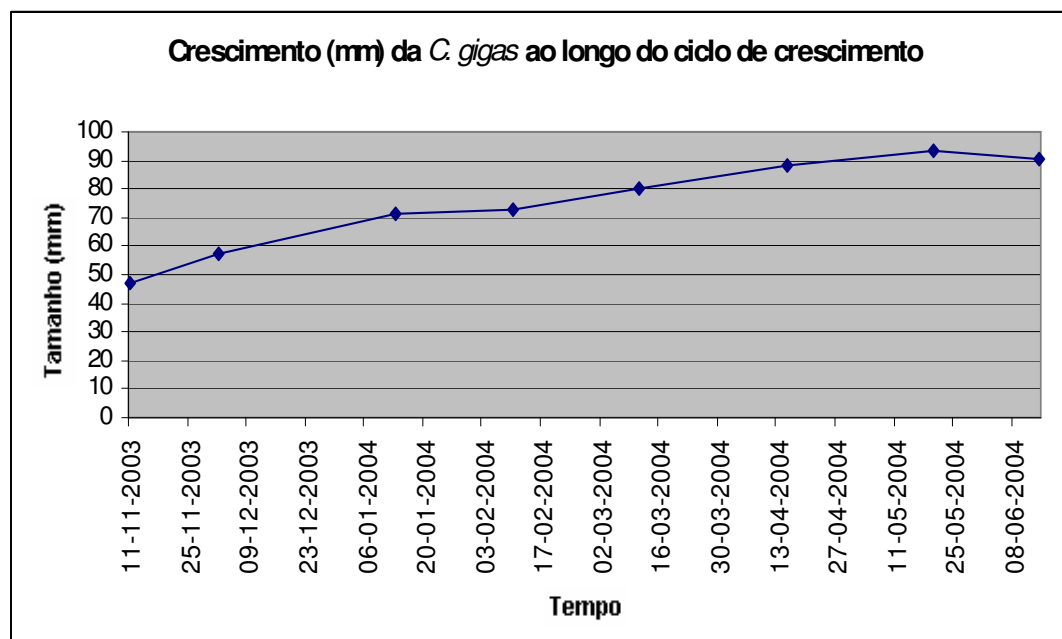


Figura 7.1. Evolução do crescimento da ostra da espécie *Crassostrea gigas* ao longo do ciclo de crescimento.

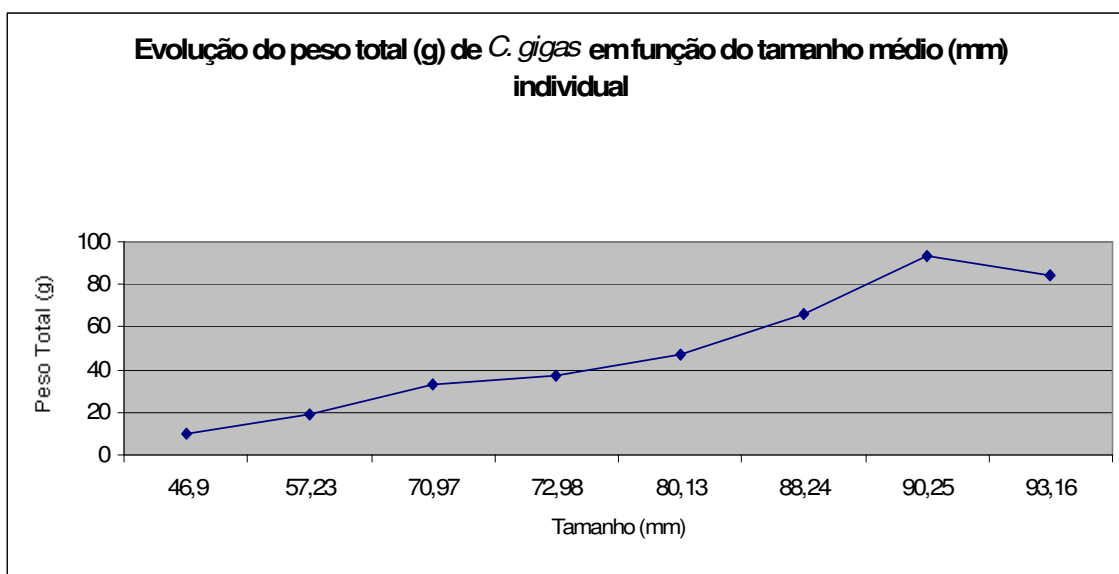


Figura 7.2. Evolução do peso total (g) da espécie *Crassostrea gigas* em função do tamanho (mm) médio individual.

7.2. Comportamento do cálcio na concha

7.2.1. Proporção de cálcio nas amostras analisadas

Nas amostras analisadas, o cálcio apresentou uma proporção aproximada de 97,2% em relação aos outros elementos (Quadro 7.3). De acordo com os resultados, ainda pode constatar-se que não existem grandes diferenças nas proporções obtidas entre as duas espécies. O facto da ostra proveniente do banco do natural da Ria Formosa apresentar uma ligeira diferença na proporção de Ca relativamente à ostra que se desenvolveu nos outros locais (Sado e Mira) – 98,1% - poderá estar relacionado com as condições naturais do *habitat*.

Quadro 7.3. Proporção de Ca na concha da ostra em relação aos restantes elementos analisados

Local de amostragem	Espécie	Ca (%)	Mg (%)	Fe (%)	Na (%)	K (%)
Sado	<i>Crassostrea angulata</i>	96,8	0,8	0,5	1,7	0,2
Mira	<i>Crassostrea angulata</i>	97,9	0,5	0,0	1,5	0,1
Sapalsado	<i>Crassostrea gigas</i>	97,3	0,5	0,0	2,0	0,1
Algarve (Fuzeta)	<i>Crassostrea angulata</i>	98,1	0,4	0,0	1,4	0,0
Média		97,2	0,6	0,2	1,7	0,1

7.2.2. Teores de cálcio em função das zonas de amostragem

Os teores de Ca (mg/kg m.s.) presentes nas diferentes amostras evidenciaram que a ostra do Mira apresentou os valores superiores relativamente às desenvolvidas nas restantes zonas amostradas (Figura 7.3).

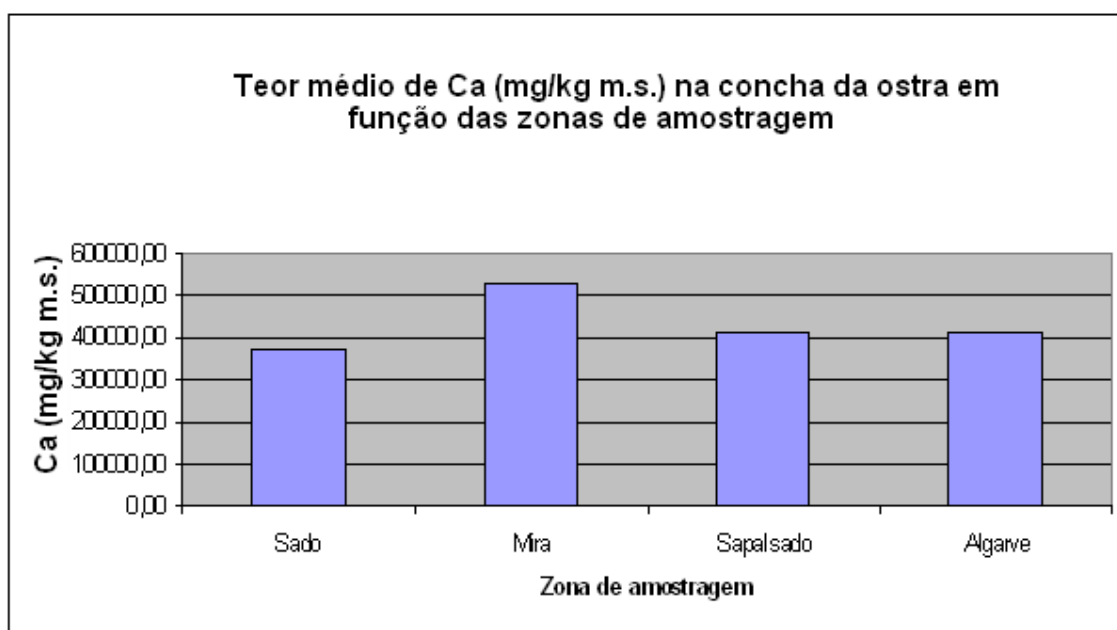


Figura 7.3. Teor médio de Ca (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função das zonas de amostragem. Legenda: 1. Sado; 2. Mira; 3. Sapalsado; 4. Algarve

Os menores teores de Ca (mg/kg m.s.) obtidos a partir do banco natural do Sado podem dever-se a efeitos de poluição da zona amostrada. A ostra desenvolvida na Sapalsado apresentou teores em Ca (mg/kg m.s.) muito semelhantes às da Fuzeta (Ria Formosa, Algarve), indicando que a piscicultura apresenta boas condições para o desenvolvimento deste bivalve.

7.2.3. Comportamento do cálcio na Ostra Portuguesa de acordo com o período sazonal

A concha da Ostra Portuguesa (*C. angulata*) proveniente do banco natural do estuário do Sado (Monte da Pedra) entre Maio (Primavera) e Outubro (Outono) mostrou que o teor de Ca (mg/kg m.s.) teve um comportamento crescente que poderá estar relacionado com o período natural de engorda e uma fase decrescente no período de reprodução (Figura 7.4).

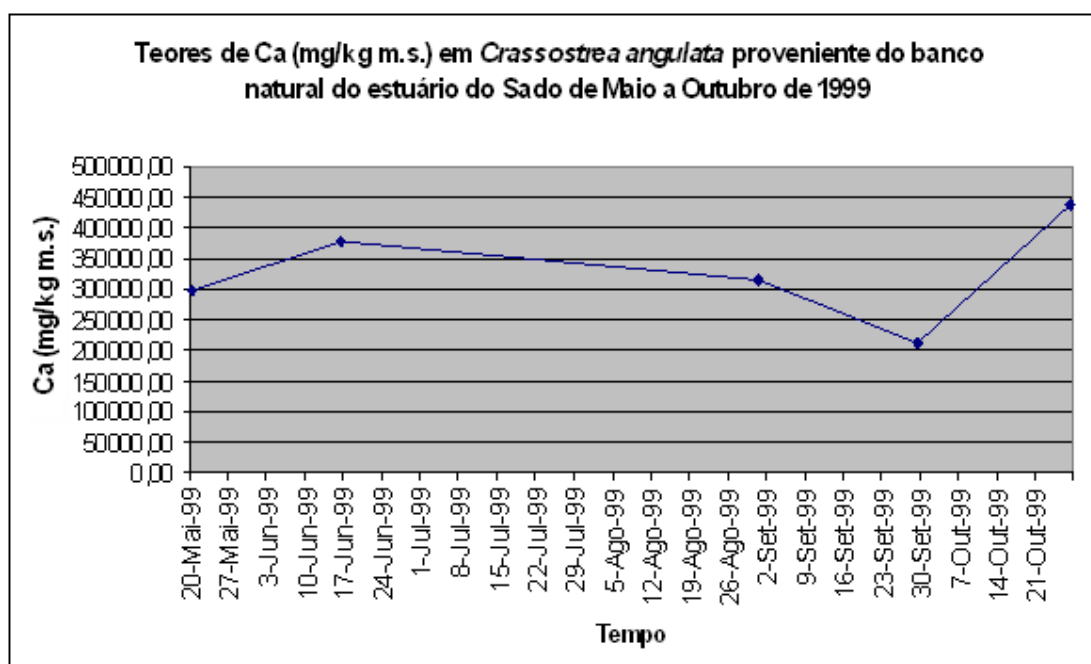


Figura 7.4. Teores de Ca (mg/kg m.s.) em conchas de *Crassostrea angulata* (Ostra Portuguesa) provenientes do banco natural do estuário do Sado, no período de Maio a Outubro de 1999.

7.2.4. Comportamento do cálcio na Ostra de cultura de acordo com o período sazonal

O comportamento do Ca na ostra de cultura (*C. gigas*) seguiu um padrão semelhante ao da Ostra Portuguesa conforme mostra a figura 7.5. Nos primeiros dois meses, correspondentes à fase inicial de crescimento, os teores de cálcio na concha mantiveram-se sensivelmente constantes, decrescendo em Janeiro e mantendo-se no terceiro mês (Fevereiro), correspondendo à altura do Inverno. Em Março observou-se o valor máximo, valor que poderá estar relacionado com a aproximação da primavera e preparação da fase de reprodução (apesar de se tratar de um lote estéril). A partir de Março, o teor de Ca na concha apresentou uma tendência decrescente coincidindo com o período de menor taxa de crescimento do bivalve.

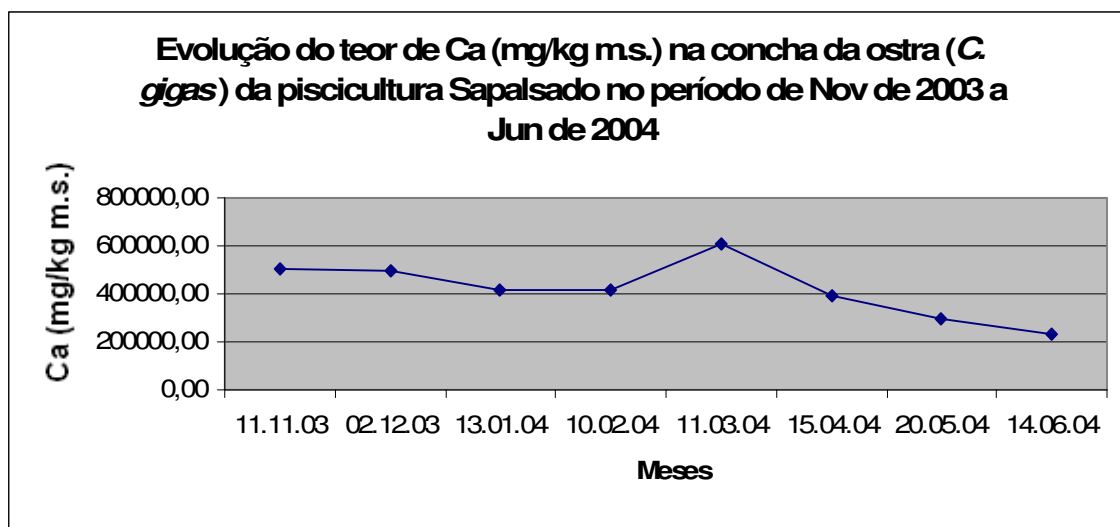


Figura 7.5. Evolução do teor médio de Ca (mg/kg m.s.) na concha da ostra de cultura ao longo do ciclo de crescimento.

De acordo com a figura 7.6 - a1, a2, a3, o teor de cálcio (mg/kg m.s.) parece estar directamente relacionado com o período sazonal de desenvolvimento do bivalve e o peso total do organismo.

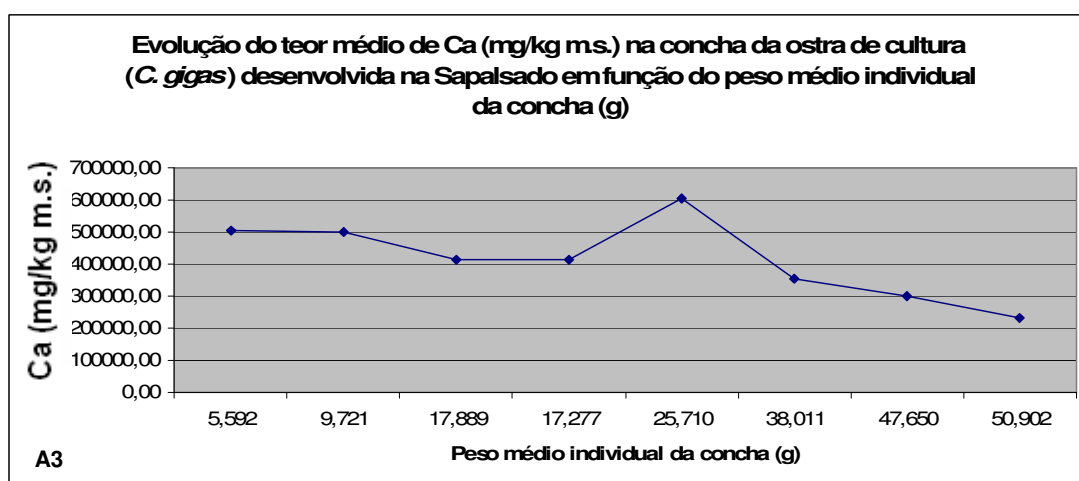
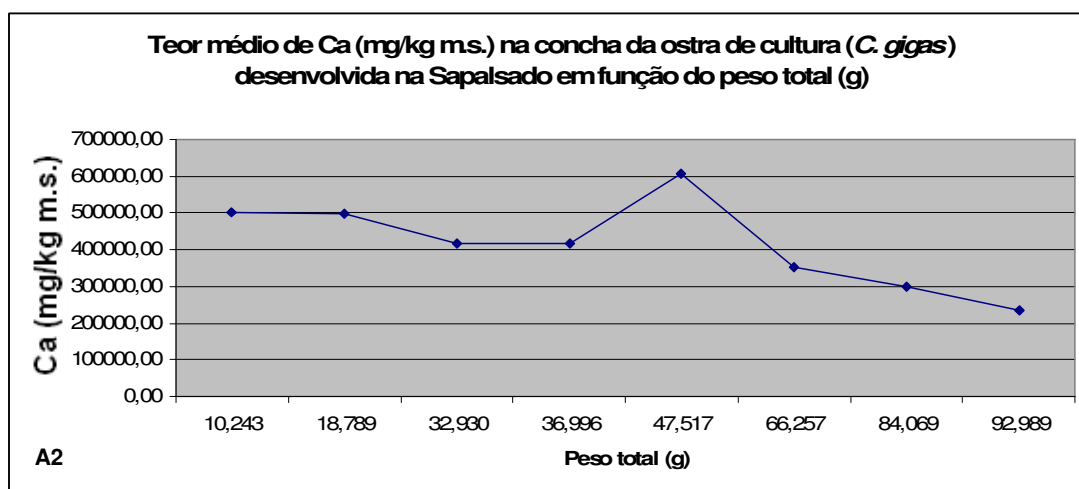
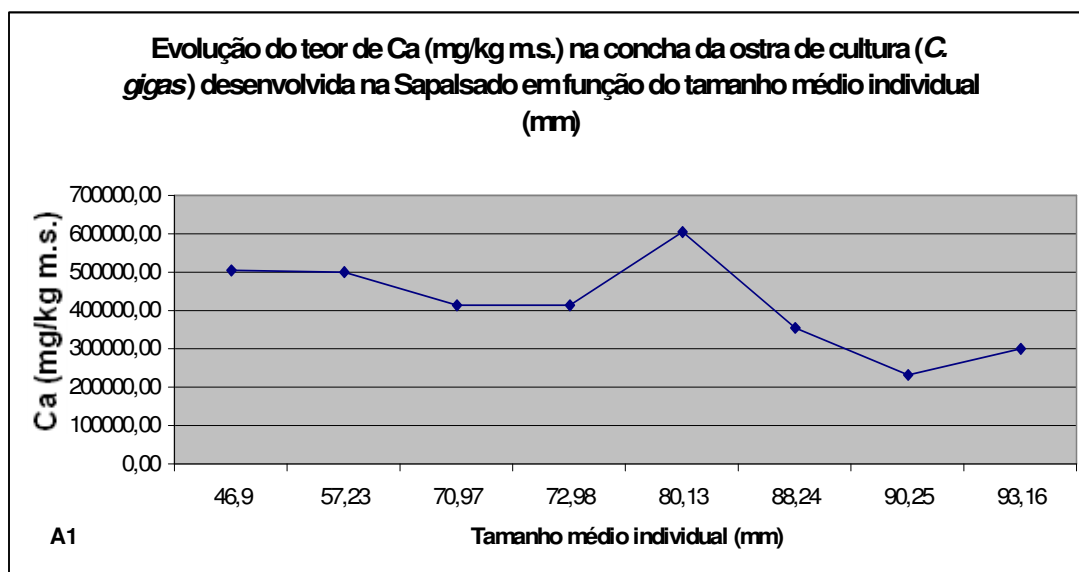


Figura 7.6. Evolução do teor de Cálcio (mg/kg m.s.) na concha da ostra de cultura em função do crescimento em tamanho (mm) e peso (g).

7.3. Comportamento dos outros elementos analisados

7.3.1. Magnésio

O magnésio é o segundo macronutriente mais importante na composição da concha, conforme indicado acima no quadro 7.3, para qualquer uma das espécies analisadas (*C. angulata* e *C. gigas*). De acordo com a zona de amostragem é a ostra do banco natural do Sado a que apresenta o teor em Mg (mg/kg m.s.) mais elevado (Figura 7.7).

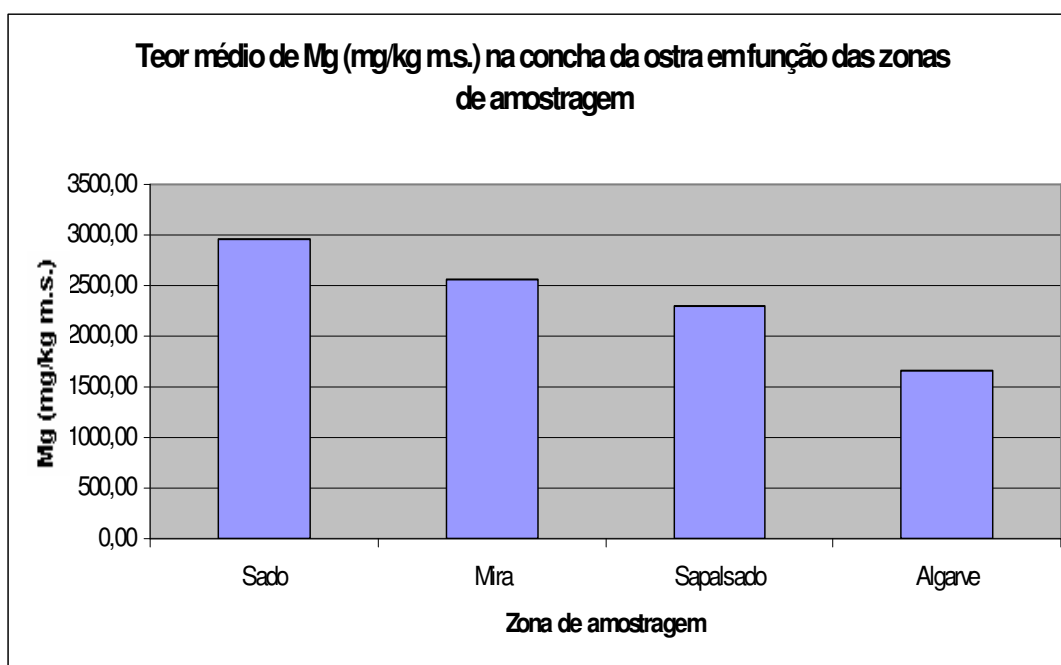


Figura 7.7. Teor de Magnésio (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função da zona de amostragem.

A figura 7.8 apresenta o teor de magnésio (mg/kg m.s.) na concha da ostra portuguesa do estuário do Sado ao longo de três estações do ano (primavera, verão e outono). Relacionando-a com a figura 7.4 (comportamento do cálcio), observa-se que ambos (Ca e Mg) apresentam um comportamento semelhante de acordo com as características fisiológicas da espécie as quais, de acordo com Vilela (1975), apresentam um comportamento sazonal. A ostra de cultura também mostrou a existência de uma relação entre o magnésio e o cálcio - conforme se pode verificar

na figura 7.9 e na figura 7.5 - embora não tão marcada como a verificada na ostra portuguesa do estuário do Sado.

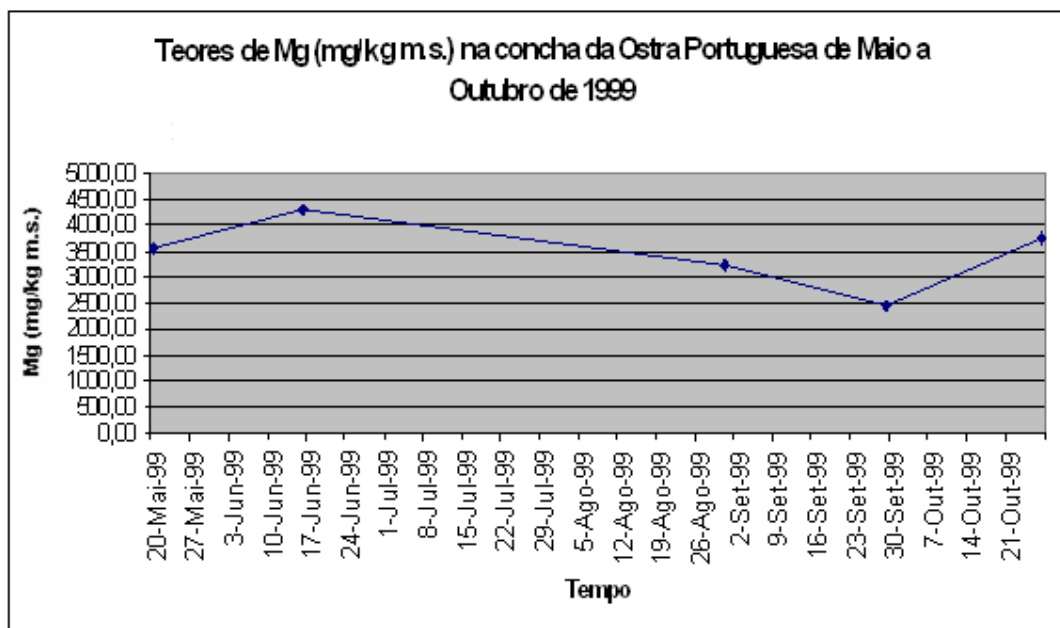


Figura 7.8. Teores de Mg (mg/kg m.s.) em conchas de *Crassostrea angulata* (Ostra Portuguesa) provenientes do banco natural do estuário do Sado, no período de Maio a Outubro de 1999.

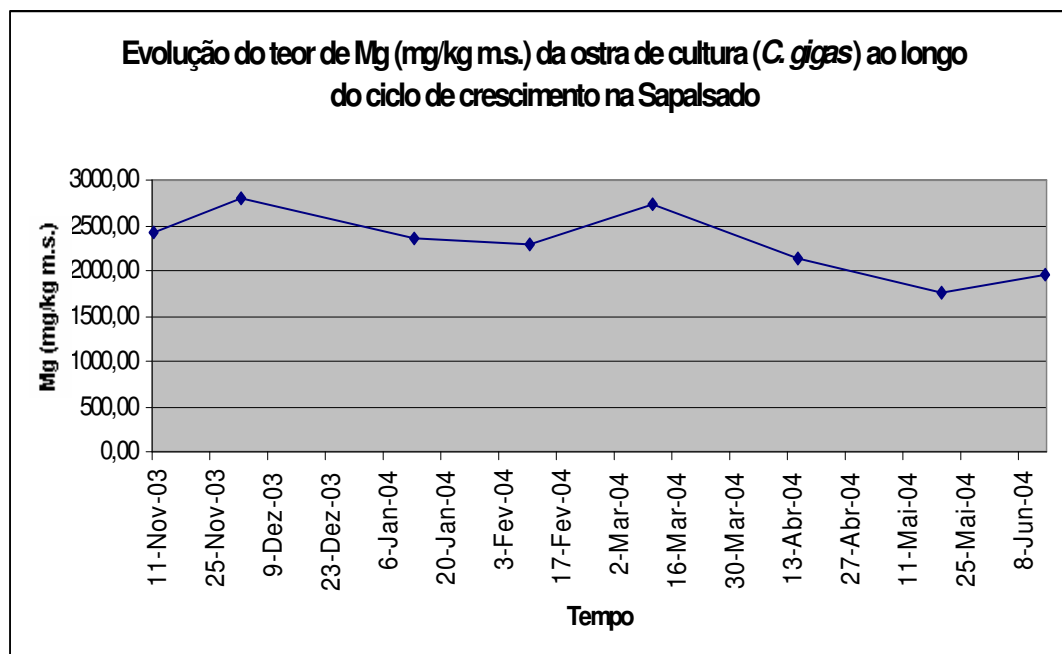


Figura 7.9. Teores de Mg (mg/kg m.s.) em conchas de *Crassostrea gigas* (Ostra de cultura) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado.

O teor de magnésio (mg/kg m.s.) na concha da ostra de cultura (Figura 7.10) apresentou dois picos máximos, o primeiro na fase de crescimento mais rápido do organismo, e outro na fase de preparação para a reprodução, embora o lote, conforme referido, fosse estéril.

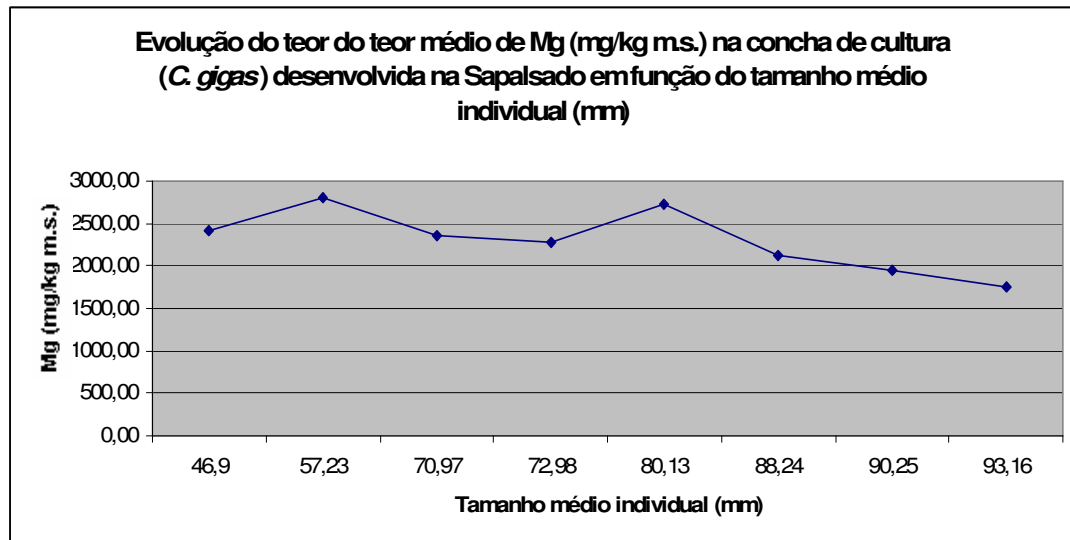


Figura 7.10. Evolução do teor de Magnésio (mg/kg m.s.) na concha da ostra de cultura em função do tamanho médio individual (mm).

7.3.2. Sódio e Potássio

O sódio e o potássio, juntamente com os iões cloreto, são de extrema importância uma vez que são indispensáveis a um grande número de processos fisiológicos, nas suas devidas proporções e balanço de acordo com SMTA *et al.* (1980). Estes elementos foram encontrados na concha de ambas as espécies de ostra como mostram as figuras 7.11 e 7.12.

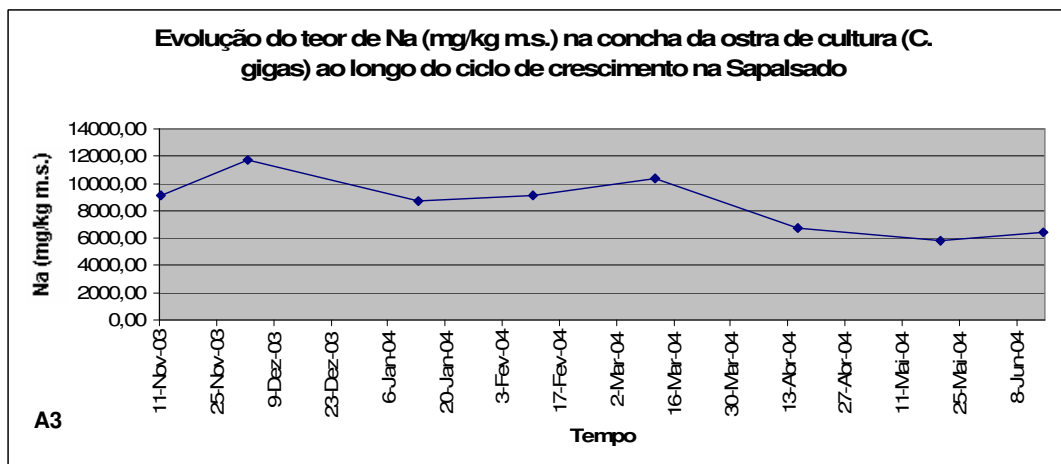
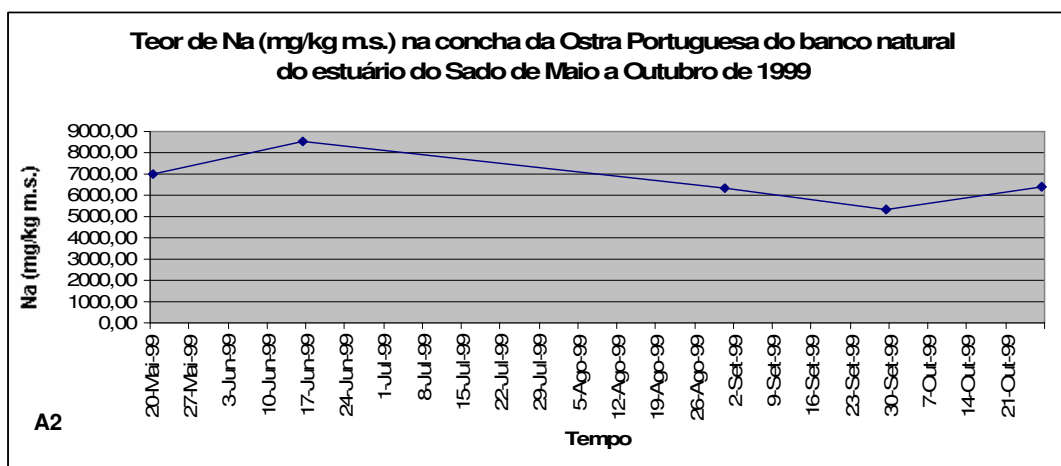
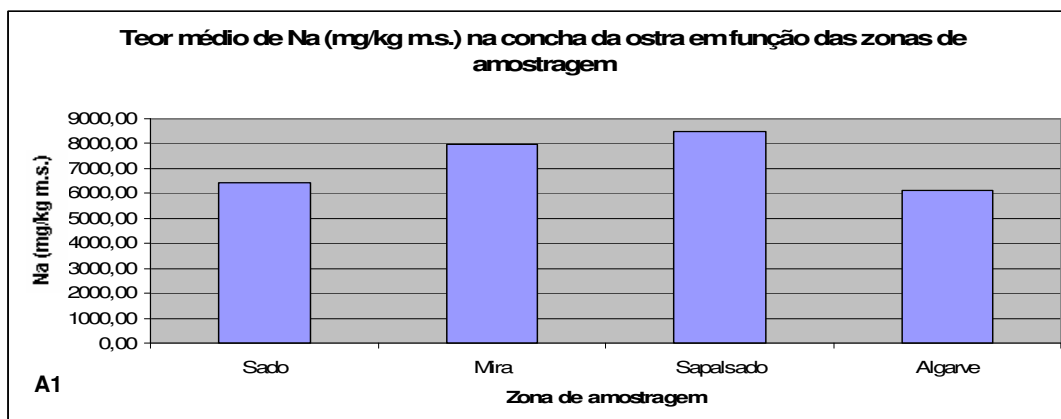


Figura 7.11. Evolução do teor de Na (mg/kg m.s.) na concha da ostra. **A1** - Teor médio de Na (mg/kg m.s.) em função das zonas de amostragem; **A2** – Teor médio de Na (mg/kg m.s.) na concha da Ostra Portuguesa (*C. angulata*) do banco natural do estuário do Sado entre Maio a Outubro de 1999; **A3** – Evolução do teor de Na (mg/kg m.s.) na concha de ostra de cultura (*C. gigas*) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado.

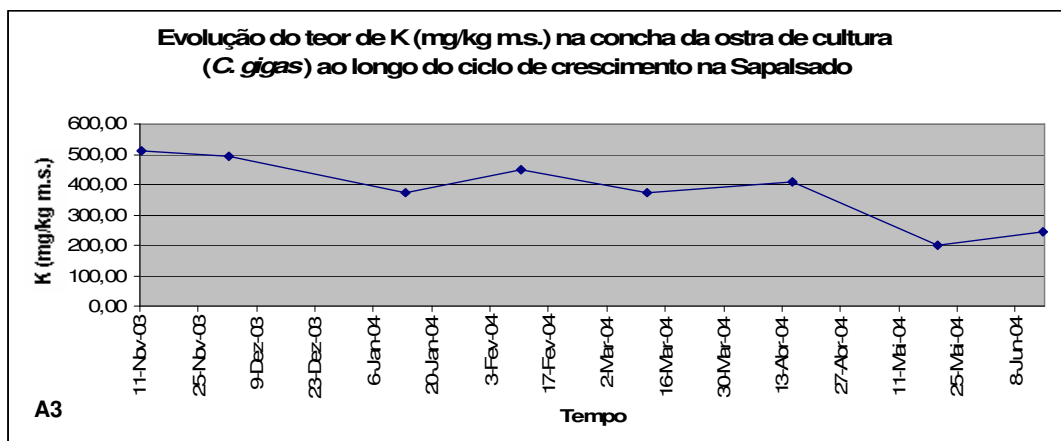
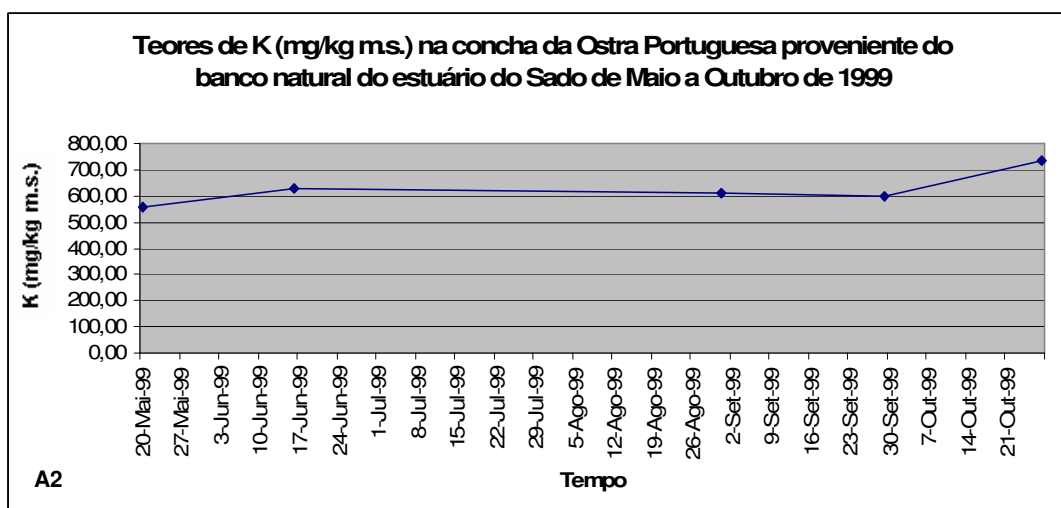
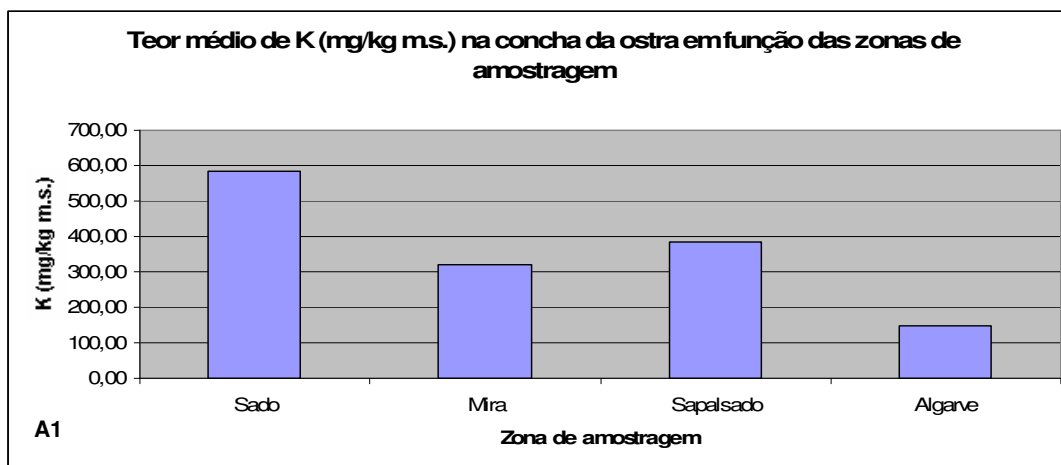


Figura 7.12. Evolução do teor de K (mg/kg m.s.) na concha da ostra. A1 - Teor médio de K (mg/kg m.s.) em função das zonas de amostragem; A2 – Teor médio de K (mg/kg m.s.) na concha da Ostra Portuguesa (*C. angulata*) do banco natural do estuário do Sado entre Maio a Outubro de 1999; A3 – Evolução do teor de K (mg/kg m.s.) na concha de ostra de cultura (*C. gigas*) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado.

7.3.3. Metais Pesados

Existem numerosas informações científicas relativamente aos teores de metais pesados na parte edível do género *Crassostrea*, bem como de outros bivalves (e.g. Pereira *et al.*, 2002, Huanxin *et al.*, 2000, Florence *et al.*, 1994, Ashton, 1991). No entanto, tanto quanto se sabe, para a concha deste molusco, os dados não se encontram ainda facilmente disponíveis para consulta especialmente no que diz respeito à caracterização da concha da ostra portuguesa. Verifica-se ainda que os teores máximos que devem ser aplicados para os produtos da Pesca para efeitos de Saúde Pública, são ainda insuficientes, uma vez que somente existem valores de referência para o Cd, Pb e Hg para os bivalves (Quadro 7.4) na legislação da União Europeia (U.E.). Em alguns casos, para o mesmo elemento, como se pode verificar no referido quadro, os valores limites divergem, consoante a entidade responsável pela sua implementação.

Quadro 7.4. Teores máximos de metais pesados que devem ser aplicados para os bivalves para efeitos de Saúde Pública (mg/kg peso fresco) de acordo com o Regulamento (CE) nº 1881/ 2006 de 19 de Dezembro⁽¹⁾ e Regulamento (CE) nº 629/2008 de 2 de Julho⁽²⁾.

Entidade competente	Metais		
UE	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Hg (mg/kg)
	1,0 ^{(1),(2)}	1,5 ⁽¹⁾	0,50 ^(*)

(*)Produtos da pesca e parte comestível da maioria dos peixes . O regulamento não especifica os teores máximos de Hg para os bivalves.

Relativamente às análises efectuadas no presente estudo, não foram detectados na concha os metais As, Hg, Cd, Co e Sn, Cu pelo facto dos seus valores serem inferiores ao limite de detecção, respectivamente de 0,32µg/L, 1,232µg/L, 0,032mg/L, 0,081mg/L, 0,430mg/L e 0,041mg/L. Por outro lado, detectou-se na concha de ambas as espécies e em todas as zonas amostradas os seguintes metais Mn, Pb, Cr, Ni e Zn os quais são considerados provenientes maioritariamente de actividades industriais antropogénicas. Os elevados teores de Mn (mg/kg m.s.) presentes na

ostra do banco natural do estuário do Sado (Figura 7.13) podem dever-se a contaminação ambiental da região, resultante de uma actividade industrial. A figura 7.14 mostra a evolução do teor de Mn (mg/kg m.s.) na concha da ostra de cultura no período de crescimento. De acordo com o gráfico pode-se evidenciar uma acumulação de Mn na concha a partir da amostragem de Abril. Essa acumulação também se verifica para o Cr (mg/kg m.s.) e o Pb (mg/kg m.s.) como evidenciam as figuras 7.15 e 7.16, respectivamente.

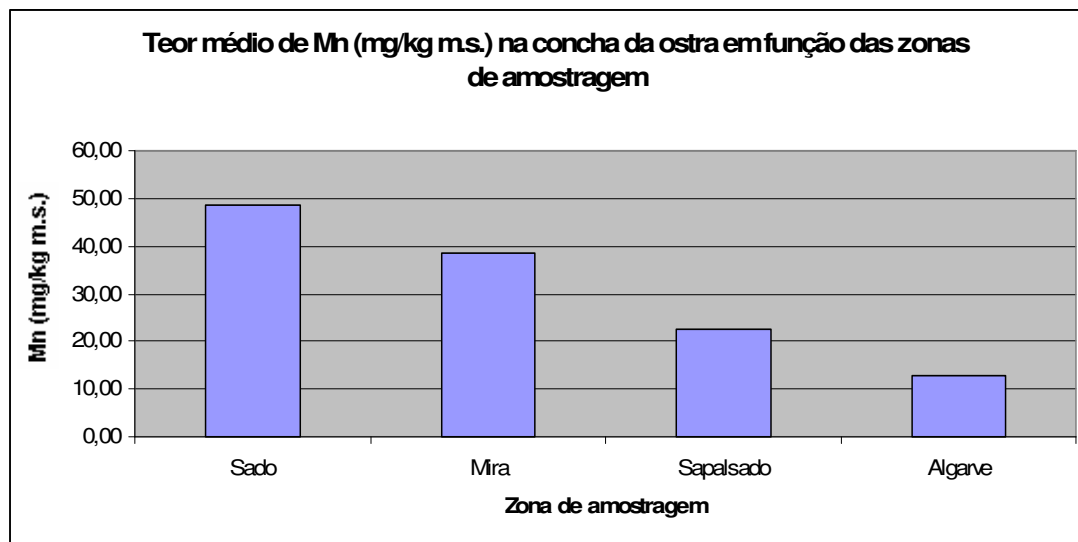


Figura 7.13. Teor de Manganésio (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função da zona de amostragem.

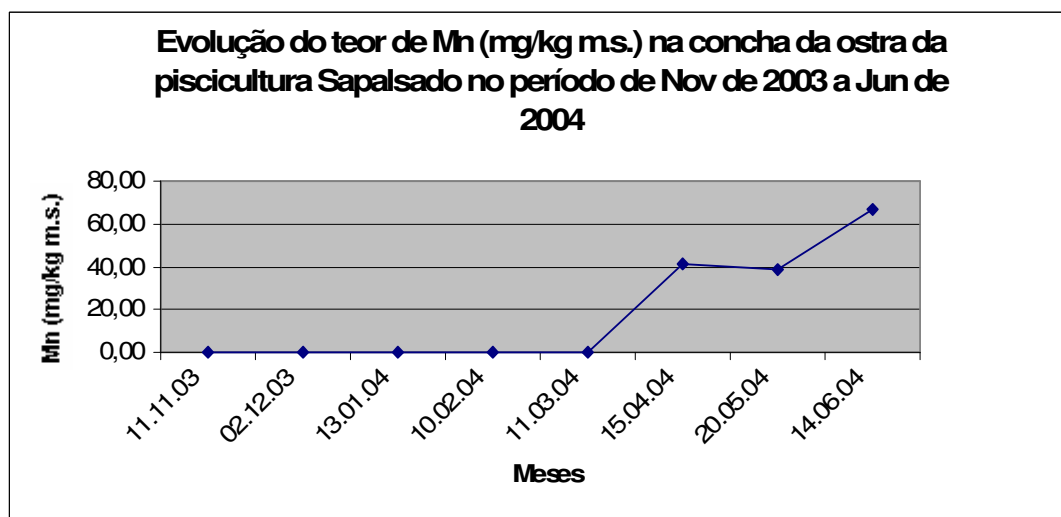


Figura 7.14. Teores de Mn (mg/kg m.s.) em conchas de *Crassostrea gigas* (Ostra de cultura) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado.

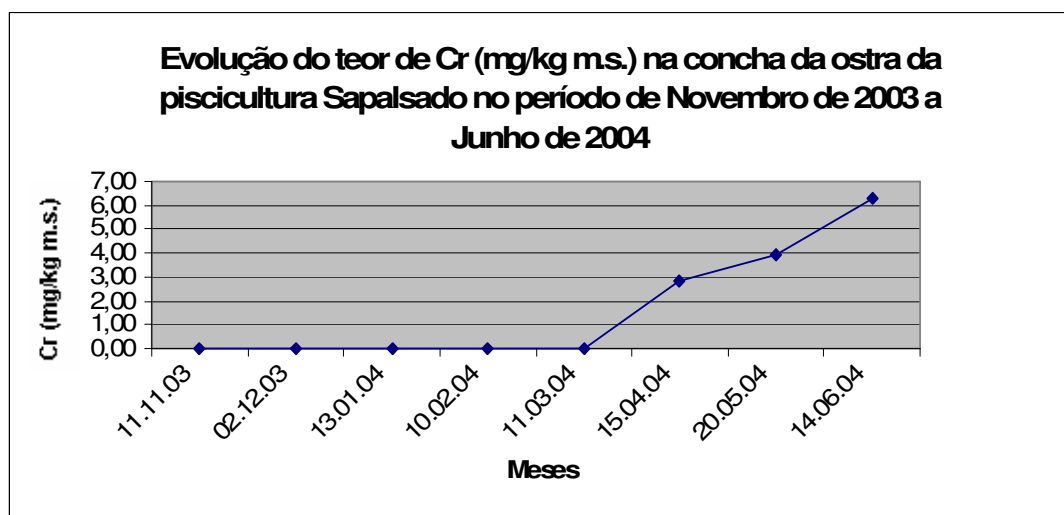


Figura 7.15. Teores de Cr (mg/kg m.s.) em conchas de *Crassostrea gigas* (Ostra de cultura) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado.

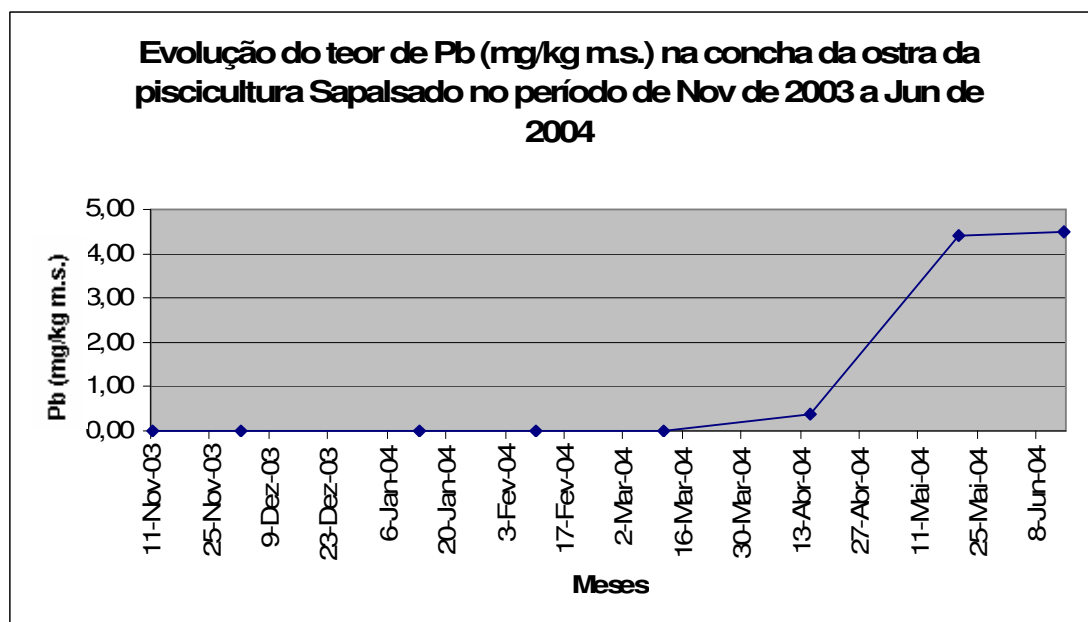


Figura 7.16. Teores de Pb (mg/kg m.s.) em conchas de *Crassostrea gigas* (Ostra de cultura) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado.

De acordo com estudos de Huanxin *et al.* (2000) a acumulação dos metais pesados no tecido e na concha da ostra é influenciada pelo metabolismo do molusco assim como pela viabilidade dos diferentes metais, por serem altamente selectivos. De

acordo com os mesmos autores, a acumulação dos metais no sedimento é fundamentalmente afectada pela quantidade de metais presentes no meio, pelas fontes naturais e natureza dos sedimentos e ainda pela actividade humana. Esta acumulação pode estar associada ao sedimento através da adsorção dos metais às partículas do sedimento ou a outros meios físico-químicos.

O tratamento estatístico dos dados (Quadro 7.5) evidenciam correlações muito significativas para o crómio, manganês e chumbo ao longo do período de crescimento na Sapalsado e uma correlação significativa entre o alumínio para o mesmo período. Relativamente ao níquel, a estatística não evidenciou uma relação significativa entre o teor de Ni (mg/kg m.s.) na concha e o tempo que decorreu o ensaio na Sapalsado.

Quadro 7.5. Estatística de regressão entre o efeito acumulativo dos metais no período do estudo do crescimento da ostra.

Estatística de regressão	Crómio	Manganês	Chumbo	Níquel	Alumínio
Multiple R	0,861882	0,858821	0,806198	0,190703	0,744452
R Square	0,74284	0,737574	0,649955	0,036368	0,55421
Adjusted R Square	0,69998	0,693836	0,591614	-0,12424	0,479911
Standard Error	1,338697	14,74145	1,289126	2,383775	25,06284
Observations	8	8	8	8	8
F	17,33181	16,86356	11,14064	-	7,459238
Significance F	0,005924	0,006311	0,015655	n.s.	0,034133

As figuras 7.17, 7.18, 7.19 e 7.20 apresentam os teores médios dos seguintes metais pesados de acordo com a zona de amostragem: Pb, Ni, Cr e Zn. Verificou-se que os teores de Pb (mg/kg m.s.) encontrados na concha situam-se acima dos valores permitidos por lei, conforme se pode consultar no já referido Quadro 7.4, à excepção da ostra que se desenvolveu na Sapalsado. Convém referir que a aplicação de um teste de estatístico de comparação entre as amostras, como a ANOVA (neste caso entre locais) não se aplica pelas características heterogéneas apresentadas e já referidas anteriormente nesta dissertação.

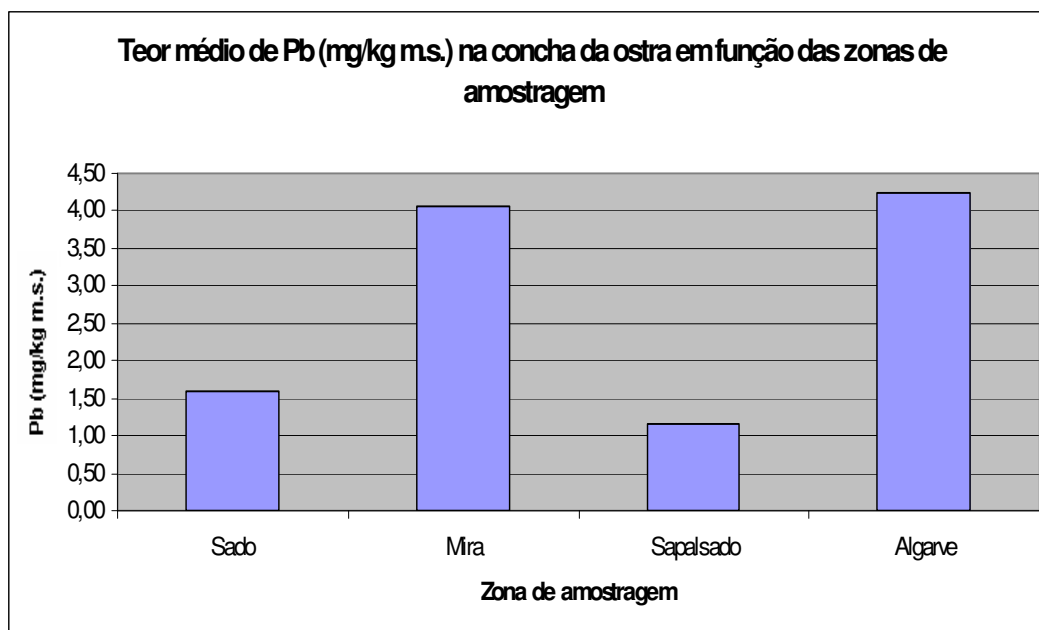


Figura 7.17. Teor de Pb (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função da zona de amostragem.

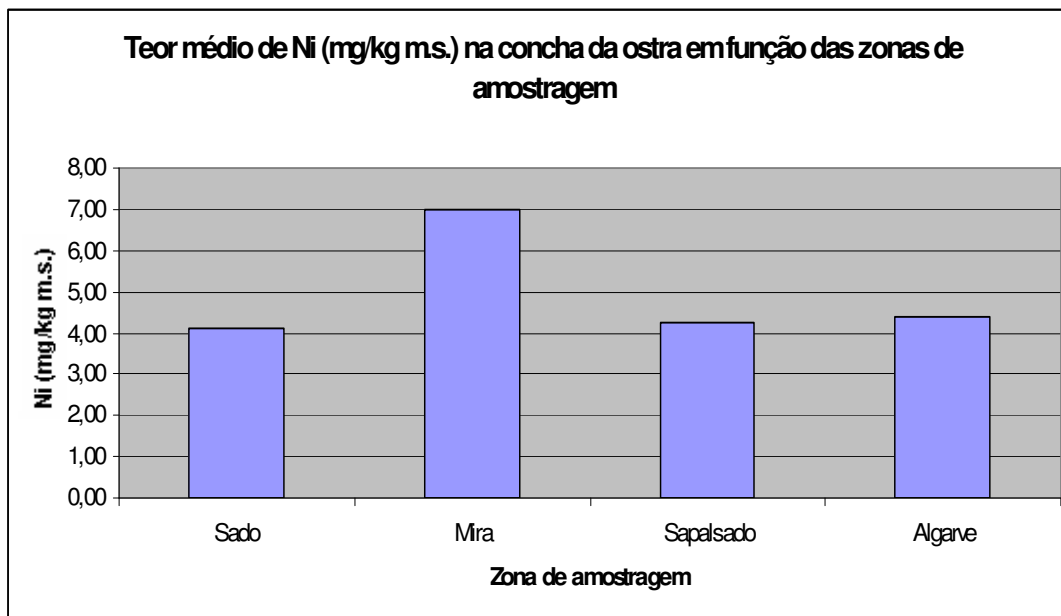


Figura 7.18. Teor de Ni (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função da zona de amostragem.

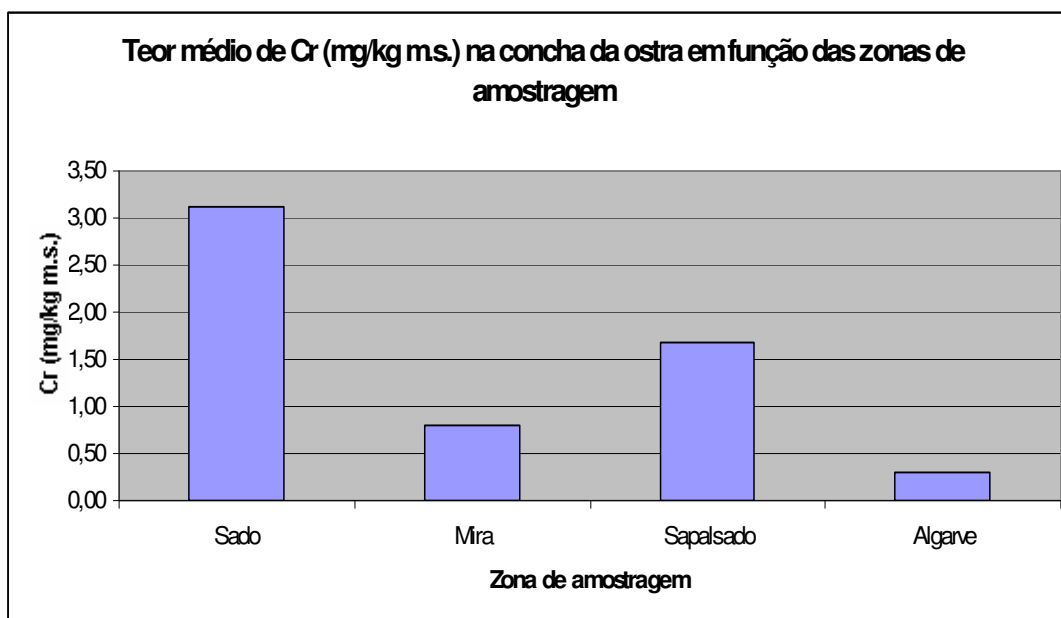


Figura 7.19. Teor de Cr (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função da zona de amostragem.

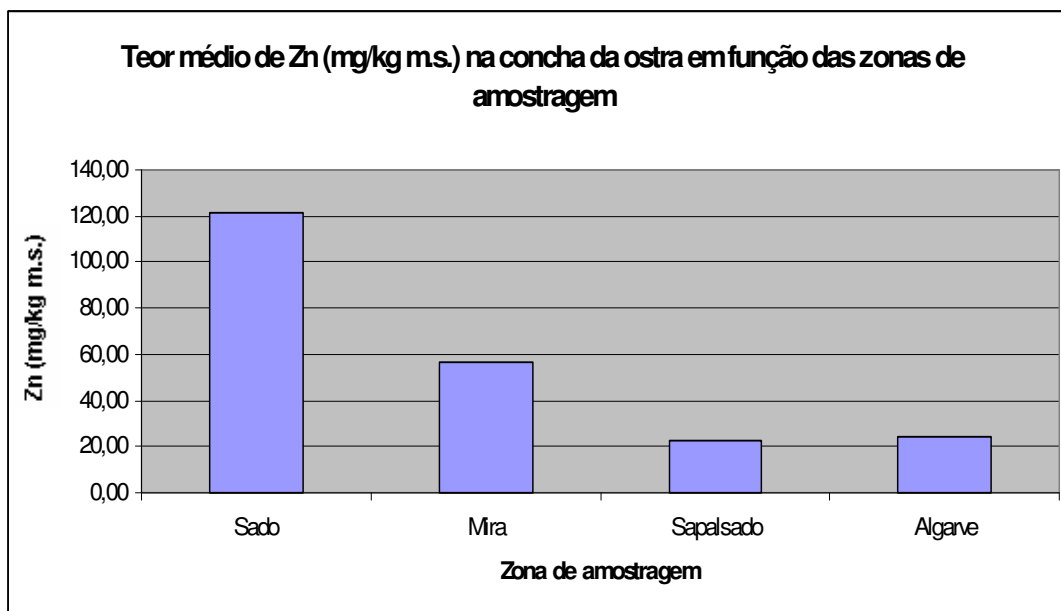


Figura 7.20. Teor de Zn (mg/kg m.s.) na concha da ostra em função da zona de amostragem.

O zinco tem um importante papel no crescimento, desenvolvimento e função de todas as células vivas, sendo um micronutriente essencial também encontrado no pó da concha da ostra. Actua como co-factor em várias metaloenzimas e proteínas

reguladoras, incluindo a biossíntese e reparo do ADN e ARN (Brzoska e Moniuszko-Jakoniuk, 2001).

Quanto ao Níquel (Figura 7.21) verifica-se que a concha apresentou teores variáveis ao longo do seu ciclo de crescimento.

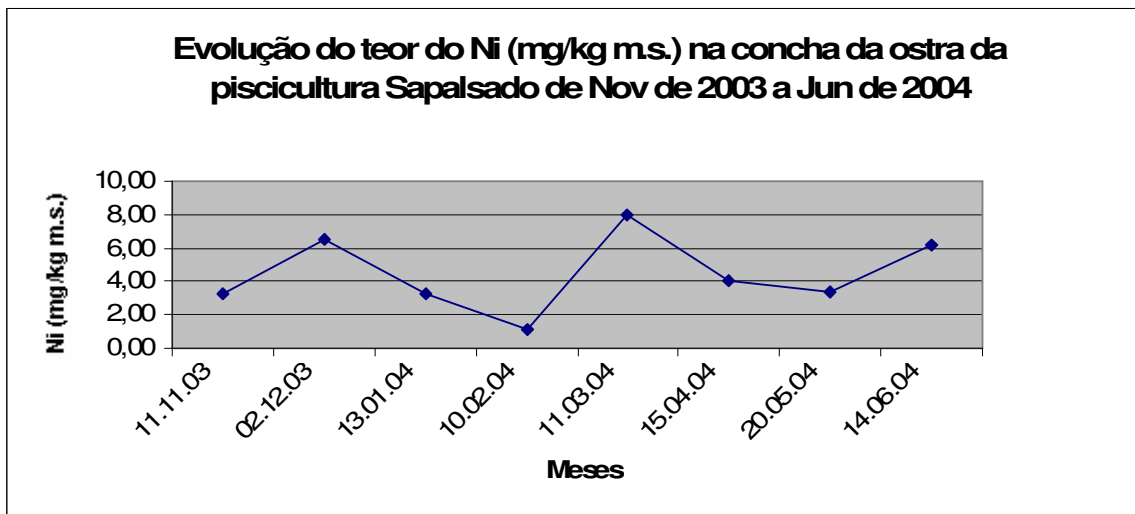


Figura 7.21. Teores de Ni (mg/kg m.s.) em conchas de *Crassostrea gigas* (Ostra de cultura) ao longo do ciclo de crescimento na Sapalsado.

7.4. Poluição *versus* Espessamento da concha

Em meados dos anos setenta (século XX), verificou-se o desaparecimento, quase simultâneo dos principais bancos naturais de ostra em quase todo o Mundo: França (Alzieu *et al.*, 1980, 1982), Inglaterra (Langston *et al.*, 1987), Portugal (Phelps e Page 1997), Estados Unidos da América (Rothschild *et al.*, 1994 – Baía de Cheasapeake, Stephenson *et al.*, 1986 *in* Pessoa, 1999 – Baía de San Diego, Smith *et al.*, 1987 *in* Pessoa, 1999 – Costa da Califórnia), Pacífico (Wolniakowski *et al.*, 1987 – Baía de Coos *in* Pessoa, 1999), Austrália e Nova Zelândia (Batley *et al.*, 1989). Essa mortalidade registada estava relacionada com uma alteração morfológica da ostra que, nos casos mais graves, se caracterizava por uma forma esférica, a que os ingleses denominam de “balling”, encontra-se entre os efeitos crónicos mais relevantes.

Alzieu *et al.* (1982) estabeleceram um índice de espessamento da concha em função dos níveis de um composto xenobiótico identificado. Este índice biológico relaciona o tamanho da valva direita da ostra com o seu espessamento e apresenta uma relação inversa com o grau de poluição do meio. Valores próximos de um indicam que a ostra está em ambientes muito poluídos, valores acima de dez, indicam que a ostra está a crescer de uma forma normal. Os referidos autores explicaram o espessamento da concha como um resultado de uma acção de natureza disruptora do xenobiótico no mecanismo de formação do cálcio.

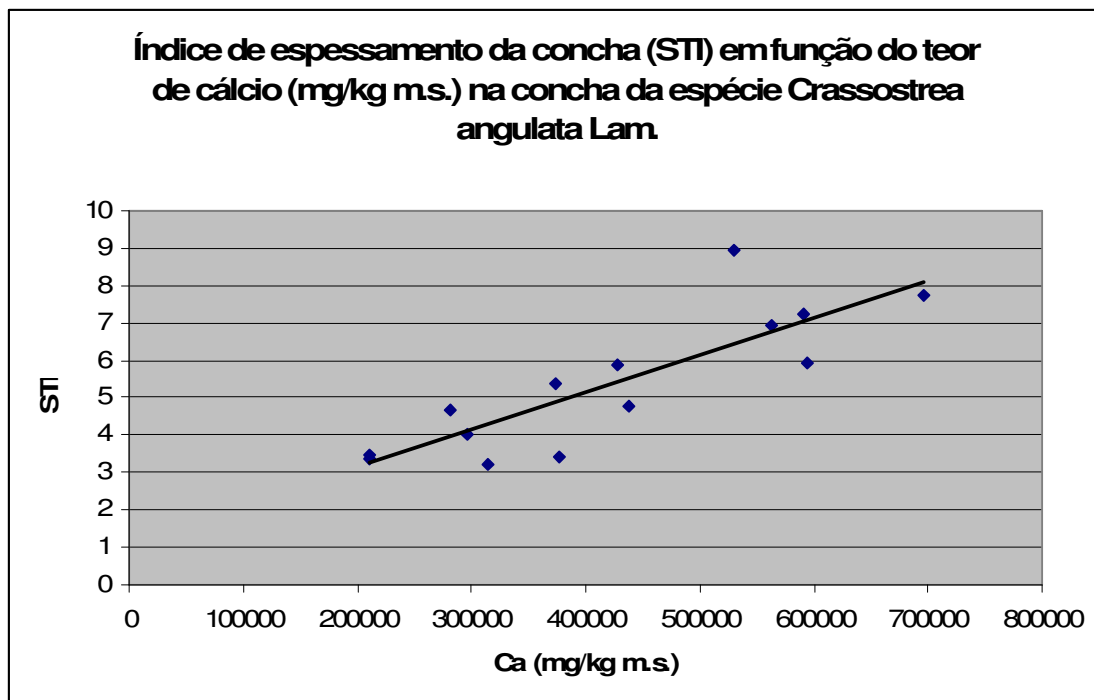


Figura 7.22. Índice de espessamento da concha em função do teor de cálcio (mg/kg m.s.) presente na concha da ostra Portuguesa

Ilustrando os valores de STI em função do teor do cálcio (mg/kg m.s.) presente na concha portuguesa verifica-se que as conchas com maior espessamento (correspondendo a valores de STI inferiores) apresentam um menor conteúdo de Ca na sua concha relativamente a valores superiores de STI. Ao contrário do esperado, conchas com maior efeito de espessamento apresentam menor teor de cálcio (Figura 7.22 e Quadro 7.6) indicando uma menor qualidade da concha.

Quadro 7.6. Estatística de regressão do STI em função do teor de cálcio (mg/kg m.s.) na concha de *C. angulata*.

Resultados da regressão								
Multiple R (Coeficiente de correlação)				0,610762286				
R Square (Coeficiente de determinação)				0,37303057				
Adjusted R Square				0,324802152				
Standard Error				1,968226486				
Observations				15				
ANOVA								
	df	SS	MS	F	p			
Regression	1	29,9634	29,9634	7,7346	0,0155			
Residual	13	50,3609	3,8739					
Total	14	80,324						
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95,0%	Upper 95,0%
Intercept	1,6020	1,5836	1,0116	0,3301	-1,8192	5,0232	-1,8192	5,0232
Slope	9,89E-06	3,56E-06	2,781	0,0155	2,21E-06	1,759E-05	2,21E-06	1,76E-05

A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que a ostra portuguesa (*C. angulata*) parece ser uma boa alternativa, em contrapartida à espécie *C. gigas*, como um produto para a produção de suplemento em cálcio. Deve-se, no entanto, ter em conta que a concha pode também acumular metais pesados que poderão por em risco a Saúde Pública.

8. CONCLUSÕES

Conclui-se que a concha da ostra portuguesa apresentou uma proporção de cálcio semelhante à descrita por outros trabalhos científicos (*e.g.* Huanxin *et al.* 2000) relativamente a outras espécies de ostras, uma vez que a proporção está compreendida entre 96 a 98% de carbonato de cálcio, consoante a espécie e a zona de amostragem.

O ensaio do crescimento a partir da “semente” até ao tamanho comercial, decorrido entre Novembro de 2003 e Junho de 2004, mostrou que:

- a) A ostra apresentou uma taxa de crescimento elevada, atingindo o tamanho comercial em cerca de seis meses, com baixa taxa de mortalidade;
- b) A concha também se revela como um bioacumulador de metais, conforme foi comprovado com a determinação do Pb, Cr e Mn excedendo os valores máximos legislados pelas entidade reguladora da UE para o caso do chumbo.

Conclui-se ainda que a relação existente entre o teor de cálcio (mg/kg m.s.) na concha da ostra portuguesa e o índice biológico de poluição evidencia que as conchas mais espessas apresentavam menor teor de Ca (mg/kg m.s.) relativamente às menos espessas.

Os aspectos inovadores do presente estudo à data de realização das análises, são os seguintes:

- a) Caracterização química da concha da ostra portuguesa;
- b) Caracterização química da concha da ostra portuguesa em função das zonas de amostragem (Sado, Mira Algarve);
- c) Caracterização da concha ao longo de um ciclo de crescimento, desde o calibre “semente”, com cerca de 50 mm, até ao tamanho comercial (cerca de 80 mm);

d) Relação entre o teor de Ca (mg/kg m.s.) e o índice biológico de poluição (STI) estabelecido para a espécie *C. angulata*.

O estudo da caracterização da concha, por espécie, foi difícil por não se ter tido acesso a dados de referência. Além disso, a caracterização química de um organismo deste tipo, revela-se extremamente complexa pelo facto de haver muitas variáveis em jogo difíceis de quantificar e identificar, acrescidas pelo facto de eventuais sinergias.

A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que a ostra portuguesa (*C. angulata*) parece ser uma boa alternativa, em contrapartida à espécie *C. gigas*, como um produto para a produção de suplemento em cálcio no combate à osteoporose. Deve-se, no entanto, ter em conta que a concha pode também acumular metais pesados que poderão por em risco a Saúde Pública, conforme se evidenciou nos testes estatísticos aplicados. Por essa razão, os presentes dados não devem ser tomados como conclusivos, mas indicativos, necessitando, por isso, de mais investigação na possível produção do suplemento em cálcio a partir da concha da ostra desenvolvida em Portugal.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aggett P.J. e Comerford, J.G. (1995) Zinc and human health. *Nutr. Res. Rev.*, **53** (9), pp S16-S22.
- Alloway B.J. (1990) *Heavy metals in soils*. John Wiley and Sons, Inc. New York, (ISBN 0470215984).
- Alzieu Cl., Thibaud, Y., Heral, M. e Boutier, B. (1980) Evaluation des risques á l'emploi des peintures antisalissures dans les zones conchylicoles. *Rev.Trav.Inst. Pêches Marit.*, **44**, pp 301-348.
- Alzieu Cl., Heral, M., Thibaud, Y., Dardignac, M.J. e Feuillet, M. (1982) Influence des peintures antissalissures à base d'organostanniques sur la calcification de la coquille de l'ûître *Crassos trea gigas* . *Rev. Trav. Inst. Pêches Marit.*, **45**, pp 100-116.
- Alzieu Cl, Sanjuan, J., Deltriel, J.P., Borel, M. (1986) Tin Contamination in Arcachon Bay effects on oyster shell anomalies. *Mar. Pollut. Bull.*, **17**, pp 494-498.
- Alzieu Cl., Sanjuan, J., Michel, P., Borel, M. e Dreno, J.P. (1989) Monitoring and assessment of butyltins in atlantic coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.*, **20**, pp 22-26.
- Al-Masri M.R. (1995) Absorption and endogenous excretion of phosphorus in growin broiler chiks, as influenced by calcium and phosphorus ratios in fed. *Br. J. Nutr.*, **74** (3), pp 407-15.
- Argiratos V. e Samman, S. (1994) O efeito do carbonato de cálcio e citrato de cálcio sobre a absorção de zinco em indivíduos saudáveis do sexo feminino. *Eur. J. Clin. Nutr.*, **48**, pp 198-204.
- Ashton A. (1991) "Oyster-watch" for monitoring coal ash lagoons in an environmentally sensitive area of Hong Kong. *Mar. Pollut. Bull.*, **22** (7), pp 334-339.
- Batley G.E., Fuhua, C., Brocklebank, C.E. e Flegg, K.J. (1989) Accumulation of tributyltin by the Sydney rock oyster *Crassostrea commercialis*. *Aus. J. Mar. Fresh water Res*, **40**, pp 49-54.
- Baron J.A., Beach, M., Mandel, J.S., van Stolk, B.U., Haile, R.W., Sandler, R.S., Rothstein, R., Summers, R.W., Snover, D.C., Beck, G.J., Bond, J.H. e Greenberg,

- E.R. (1999) Calcium supplements for the prevention of colorectal adenomas. Calcium Polyp Prevention Study Group. *N. Engl. J. Med.*, **320**(2), pp 101-7.
- Brodie M.J., Boobis, A.R. e Dollery, T.C. (1980) Rifampicina e vitamina D metabolismo. *Clin. Pharmacol. Ther.*, **27**, pp 810-814.
- Breda, J. (1998) *Fundamentos de higiene alimentar e nutrição*. Inftur, Lisboa, 99 pp.
- Bremmer I. e Beattie, J.H. (1995) Copper and zinc metabolism in health and disease: speciation and interactions. *Proc. Nutr. Soc.*, **54**, pp 489-99.
- Bridgen K., Stringer, R. e Labunska, I. (2000) Assessment of chromium in the Environment. Critical Reviews. *Environ. Sci. and Technol.*, **29**, pp 1-46.
- Brzosk M.M. e Moniuszko-Jakoniuk, J. (2001) Interactions between cadmium and zinc in the organism. *Food Chem. Toxicol.*, **39**, pp 967-980.
- Bryan G.W. e Langston, W.J. (1992) Bioavailability and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environ. Pollut.*, **76**, pp 89-131.
- Cannon M.G. (2006) Food fortification: for profit or health?. *Food regulation in the U.S.ANR 81*.
- [Disponível on line em:
http://www.iflr.msu.edu/BookStudentPapers_files/Food%20Fortification%20For%20Profit%20or%20Health.pdf. Acedido em 02. 02. 2009].
- Cavalcanti A.D. (2003) Monitoring of trace elements in oysters marketed in Recife, Pernambuco, Brazil. *Cad. Saúde Pública*, **19** (5), pp 1545-1551.
- Chang R. e Cruickshank, B. (2005) *Química* 8ª edição, McGraw-Hill. Espanha, pp 860-861.
- Cook J.D. Dassenko S.A. e Whittaker P. (1991) Calcium supplementation: effect on iron absorption. *Am. J. Clin. Nutr.*, **53**, pp 106-11.
- Cozzolino S.M. (1997) Biodisponibilidade de minerais. *Rev. Nutr. PUCCAMP*, **10** (2), pp 87-98.
- Couzi F.K.C., Gershwin, M.E. e Mareshi, J.P. (1993) Nutritional implications of the interactions between minerals. *Progr. Food Nutr. Sci.*, **17**, pp 65-8.

- Crowther R.S. e Marriott, C. (1984) Counter-ion veículo para muco de glicoproteínas. *J. Pharm. Pharmacol.*, **36**, pp 21-26.
- Dawson-Hughes B., Dallal G.E. e Krall, E.A. (1990) Um ensaio clínico controlado do efeito da suplementação de cálcio sobre a densidade óssea em mulheres pós-menopáusicas. *N. Engl. J. Med.*, **323**, pp 878-883.
- Dias A. A. (1990). Morte das ostras do Sado e do Tejo. *Correio da Natureza*, **6**, pp 20-23.
- Dyrinda E.A. (1992) Incidence of abnormal shell thickening in the Pacific oyster *Crassostrea gigas* in Poole Harbour (UK), subsequent to the 1987 T.B.T restrictions. *Mar. Pollut. Bull.*, **24** (3), pp 156-163.
- Elinder C.G. e Jarup, L. (1996) Cadmium exposure and Health Risks: recent findings. *Ambio*, **25** (5), pp 370-373.
- Fairweather-Tait S.J. (1995) Iron-zinc and calcium-iron interactions in relation to Zn and Fe absorption. *Proc. Nutr. Soc.*, **54**, pp 465-73.
- Fennema O.R. (2000) *Food Chemistry*, third edition. Marcel Dekker, New York, pp. 745-770.
- Florence T.M., Stauber, J.I., Ahsanullah, M. (1994) Toxicity of nickel ores to marine organisms. *Sci. Total Environ.*, **148**, pp 139-155.
- Fordyce E.J., Forbes R.M., Robbins K.R. e Erdman, J.W. (1987) Phytate: calcium/zinc molar ratio: are they predictive of zinc bioavailability? *J. Food Sci.*, **52**, pp 440-4.
- Forsyth D.S., Dabeka, R.W. e Cleroux, C. (1991) Organic and total lead in selected fresh and canned seafood products. *Food Addit. Contam.*, **8** (4), pp 477-484.
- Freeland-Graves J.H. e Lin, P.H. (1991) Plasma captação de manganês afectadas por via oral cargas de manganês, cálcio, leite, fósforo, cobre e zinco. *J. Am. Coll. Nutr.*, **10**, pp 38-43.
- Gleerup A., Rossander-Hulthén L., Gramatkovski E. e Hallber, L. (1995) Iron absorption from the whole-diet: comparison of the effect of two different distributions of daily calcium intake. *Am. J. Clin. Nutr.*, **61**, pp 97-104.
- Gonçalves M.L. (2001) *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções, Análise Quantitativa*. 4ª Ed. Fundação Calouste Gulbenkian / Lisboa, pp 802-809.

- Goyer R.A. (1996) *Toxic effects of metals*. In Casarett & Doull's *Toxicology*. The Basic Science of Poisons, Fifth Edition, Klaassen, C.D.[Ed.]. McGraw-Hill Health Professions Division (ISBN 0071054766).
- Hallberg L. (1980) O cálcio interfere com a absorção de ferro? *Am. J. Clin. Nutr.*, 68, pp 3-4.
- Hahn T.J., Hendin, B.A. e Scharp, C.R. (1972) Efeito da terapia anticonvulsivante crônica em 25-hydroxycalciferol níveis séricos de adultos. *N. Engl. J. Med.*, **287**, pp 900-904.
- Haram K., Hervig, T. e Thordarson, H. (1993) Osteopenia causada pela heparina tratamento durante a gravidez. *Acta Obstet. Gynecol. Scand.*, **72**, pp 674-675.
- Heller H.J., Greer, I.G. e Haynes, D.S. (2000) Farmacocinéticas e farmacodinâmicas de comparação dos dois suplementos de cálcio em mulheres pós-menopáusicas. *J. Clin. Pharmacol.*, **40**, pp 1237-1244.
- Heller H.J., Stewart A. e Haynes, D.S. (1999) Farmacocinética da absorção de cálcio commercial dos dois suplementos de cálcio. *J. Clin. Pharmacol.*, **39**, pp 1151-1154.
- Homik J., Suarez-Almazor, M.E. e Shea, B. (2000) Cálcio e vitamina D para a osteoporose inducida por corticoides. *Cochrane database Syst Rev.*, CD000952.
- Huanxin W., Lejun, Z. e Presley, B.J. (2000) Bioaccumulation of heavy metals in oyster (*Crassostrea virginica*) tissue and shell. *Environ. Geol.*, **39** (11), pp 1216-1226.
- Kimbrough D.E., Cohen Y., Winer, A.M., Creelman, L. e Mabuni, C. (1999). A Critical assessment of Chromium in the Environment. Critical Reviews. *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1), pp 1-46.
- Lobo, A.S. e Tramonte, V.L.C. (2004) Efeitos da Suplementação e da Fortificação de alimentos sobre a biodisponibilidade de minerais. *Rev. Nutr., Campinas*, **17** (1), pp 107-113. [Disponível on line em: <http://www.scielo.br/pdf/rn/v17n1/a12v17n1.pdf>. Acedido a 02.02.2009].
- Lönnerdal B., Cederblad, A., Davidson, L. e Sandström, B. (1984) The effect of individual components of soy formula and cow's milk formula on zinc bioavailability. *Am J. Clin. Nutr.*, **40**, pp 1064-70.
- Lönnerdal B. (2000) Dietary factors influencing zinc absorption. *J. Nutr.*, **130**(Suppl), pp 1378S-83S.

- Loureiro J., Nunes, N. e Botelho, O.F. (1986a) *Bacia Hidrográfica do Rio Sado*, in: M.P.A.T. / S.E.A.R.N. / D.G.R.A.H. (ed). *Monografias Hidrológica dos Principais Cursos de Água de Portugal Continental*, Divisão de Hidrometria, Lisboa, pp. 409-464.
- Loureiro J., Nunes, N. e Botelho, O.F. (1986b) *Bacia Hidrográfica do Rio Mira*, in: M.P.A.T. / S.E.A.R.N. / D.G.R.A.H. (ed). *Monografias Hidrológica dos Principais Cursos de Água de Portugal Continental*, Divisão de Hidrometria, Lisboa, pp. 465-499.
- Ler M.H., Medeiros D. e Bendel, R. (1986) Suplementação mineral de práticas de adultos em sete estados ocidentais. *Nutr. Res.*, **6**, pp 375-383.
- Mance G., Brown, V.M. e Yates, J. (1984) Proposed environmental quality standards for List II substances in water.copper. *Wat. Res. Centre Tech. Rep.* TR210.
- Mendes B.e Oliveira, J.F.S. (2004) *Qualidade da água para consumo humano*.1ª Ed. LIDEL, Edições Técnicas, Lda, Lisboa, pp 626 (ISBN 972-757-274-X).
- Miller J.Z., Smith D.L. e Flora I. (1988) Absorção de cálcio do carbonato de cálcio e uma nova forma de cálcio (CCM) em adolescentes saudáveis do sexo masculino e feminino. *Am. J. Clin. Nutr.*, **48**, pp 1291-1294.
- Mueller P.W, Paschal, D.C., Hammel, R.R., Klinecicz, S.L. e MacNeil, M.L. (1992) Chronic renal effects in three studies of me and women occupationally exposed to cadmium. *Arch. Environ. Contam.Toxicol.*, **23**, pp 125-136.
- Naimo T.J. (1995) A review of the effects of heavy metals on freshwater mussels. *Ecotoxicol.*, **4**, pp 341-362.
- Nriagu J.O. (1988) A Silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environ. Pollut.*, **50**, pp 139-161.
- Nunes L.C.C. (2001) *Cálcio a partir de conchas de ostras: tecnologia de obtenção de comprimidos e liodisponibilidade comparativa*. Dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas. Departamento de Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, pp 96.
- Oliveira J.M. (2005) *Meio ambiente, reciclagem e tratamento de resíduos*. Relatório Técnico. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) - Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2 pp. [Disponível on line em:

<http://sbrtv1.ibict.br/upload/sbrt1628.pdf?PHPSESSID=9cec426ac1b3a22e8ecc6cb57db28bd8>. Acedido a 02.02.2009].

- Oliveira J.S. (2002) *Os desafios da Segurança Alimentar*. INUAF *Studia*, pp 29.
- Pecoud A., Donzel, P. e Schelling J.L. (1975) Efeito dos alimentos sobre a absorção do sulfato de zinco. *Clin. Pharmacol. Ther.*, **17**, pp 469-474.
- Pereira O.M., Henriques, M.B., Znebon, O., Sakuma, A. e Kira, C.S. (2002) Determinação dos teores Hg, Pb, Cd, Cu e Zn em moluscos (*Crassostrea brasiliana*, *Perna perna* e *Mytilus falcata*). *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, **61**, pp 19-25.
- Pessoa M.F. (1999) *Imposex em Hinia reticulata (L.) (Gastropoda) – Um contributo para a Biomonitorização dos Níveis de Estanho e Derivados Orgânicos no Litoral Sudoeste Português*. PhD Thesis, F.C.T./ U.N.L, pp. 508.
- Pessoa M.F., Rosa, A. e Oliveira, J.S. (2000) *Crassostrea angulata* Lam na monitorização de Compostos Oroganoestrogénicos a partir de Índices de Espessamento da Concha- Resultados Preliminares, in: Soares de Carvalho G. Veloso Gomes F.; Taveira Pinto F.(Eds) *Os Estuários de Portugal e os Planos de Bacia Hidrográfica*, Lisboa, Associação Eurocoast- Portugal, pp. 45-52.
- Phelps H.L. e Page, D.S. (1997) Tributyltin biomonitoring in portuguese estuaries with the Portuguese oyster (*Crassostrea angulata*). *Environ. Technol.*, **18** (12), pp 1269-1276.
- Pirkle J.L., Kaufman, R.B., Brody, D.J., Hickman, T., Gunter, E.W. e Paschal, D.C. (1998) Exposure of the U.S. population to lead, 1991-1994. *Environ. Health Perspect.*, **106** (11), pp 745-750.
- Reddy M.B. e Cook, J.D. (1997) Effect of calcium intake on nonheme-iron absorption from a complete diet. *Am. J. Clin. Nutr.*, **65**, pp 1820-5.
- REGULAMENTO (CE) nº 629/2008 de 2 de Julho de 2008 que altera o Regulamento (CE) nº 1831/2006 que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios. Jornal Oficial da União Europeia, L 173/6, 3.7.2008.
- Richard F.C. e Bourg, A.C.M. (1991) Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Wat. Res.*, **25** (7), pp 807- 816.
- Roels H., Bernard, A.M., Cardenas, A., Buchet, J.P.,Lauwerys, R.R.,Hotter, G., Ramis I., Mutti A., Franchini, I., Bundschuh I., Stolte H., De Broe M.E., Nuyts G.D., Taylor , S.A.

- e Price, R.G. (1993) *Markers of early Renal changes induced by industrial pollutants. III. Application to workers exposed to cadmium. Br. J. Ind. Med.*, **50**, pp 37-48.
- Sadiq M. (1992) *Toxic metal chemistry in marine environments*. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong (ISBN 0824786475).
- Sauve S., McBride, M.B. e Hendershot, W.H. (1997) Speciation of lead in contaminated soils. *Environ. Pollut.*, **98** (2), pp 149-155.
- Sheikh M.S., Santa Ana C.A. e Nicar M.J. (1987) Absorção Gastrointestinais de cálcio do leite e cálcio. *N. Engl. J. Med.*, **317**, pp 532-536.
- Sokoll L.J. e Dawson-Hughes, B. (1992) Suplementação de cálcio e concentrações na ferritina plástica para mulheres. *Am. J. Clin. Nutr.*, **56**, pp 1045-1048.
- Spencer H., Kramer, I. e Norris, C. (1984) Efeitos de cálcio e fósforo no metabolismo de zinco no homem. *Am. J. Clin. Nutr.*, **40**, pp 1213-1218.
- Spencer H., Norris, C. e Osis, D. (1992) Outros estudos de efeito do zinco sobre a absorção intestinal de cálcio no homem. *Am. J. Coll. Nutr.*, **11**, pp 561-566.
- Subcommittee on Mineral Toxicity in Animals (SMTA), Committee on Animal Nutrition, Board on Agriculture and Renewable Resources, Committee on Natural Resources e National Research Council (1980). *Mineral Tolerance of Domestic Animals*. National Academy of Sciences, Washington D.C., pp 577. (ISBN-10: 0-309-03022-6).
- UNEP (1993) *Preliminary assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by zinc, copper and their compounds and proposed measures*. Mediterranean Action Plan UNEP (OCA)/MED/WG.66/INF.3, Athens 3-7 may 1993.
- USPHS (1997) *Toxicological profile for cadmium on CD-ROM*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- USPHS (1998) 8th Report on Carcinogens 1998. Summary.
- Vilela H. (1975) “ *A Respeito de Ostras: Biologia, Exploração, Salubridade*”. Notas e Estudos, 1, Secretaria de Estado das Pescas, pp 219.
- Walter A., Rimbach, G, Most, E. e Pallauf, J. (2000) Effects of calcium supplements to a maize-soya diet on the bioavailability of minerals and trace elements and the accumulation of heavy metals in growing rats. *J. Vet. Med. A. Physiol. Pathol. Clin. Med.*, **47** (6), pp 367-77.

- Wood R.J. e Zheng, J.J. (1997) High dietary calcium intakes reduce zinc absorption and balance in humans. *Am. J. Clin. Nutr.*, 65, pp 1803-9.
- World Health Organisation. (1992) *Cadmium*. Environmental Health Criteria 135 (ISBN 9241571357).
- World Health Organisation. (1989). *Lead- Environmental aspects*. Environmental Health Criteria 85 (ISBN 9241542853).
- Williams S.R. (1997) *Fundamentos de nutrição e dietoterapia*. Porto Alegre: Artmed Editora, 668pp.
- Yan L., Prentice, A, Dibba, B, Jarjou, L.M.A. e Stirling, D.M. (1996) The effect of long-term calcium supplementation on indices of iron, zinc and magnesium status in lactating Gambian women. *Br. J. Nutr.*, **76**, pp 821-31.
- Zalups R.K. e Lash, L.H. (1994) Advances in understanding the renal transport and toxicity of mercury. *J. Toxicol. Environ. Health*, **42**, pp 1-44.

10. ANEXO

O presente anexo apresenta a caracterização química da concha da ostra selvagem colectada no Sado, Mira e Algarve. Apresenta-se, ainda, a caracterização química referente ao ensaio de crescimento que decorreu na Sapalsado (ostra de cultura).

Quadro 1. Caracterização química da concha da ostra - teores médios (mg/kg m.s.) dos elementos químicos detectados no pó da concha das ostras. s.d. – desvio padrão.

	Ca	Mg	Fe	Na	K	Mn	Cr	Pb	Ni	Zn
Geral – <i>Crassostrea spp.</i>										
Média	413585,76	2631,61	915,75	7327,79	459,23	37,21	2,18	1,95	4,63	75,80
s.d.	132140,84	666,75	977,27	1941,86	176,01	45,35	2,76	2,90	3,58	63,13
Sado – <i>Crassostrea angulata</i>										
Média	373956,76	2960,54	1769,66	6440,27	582,96	48,59	3,12	1,59	4,10	121,69
s.d.	144752,66	668,79	698,90	1258,82	138,12	53,86	3,18	2,56	4,67	51,92
Mira - <i>Crassostrea angulata</i>										
Média	528556,00	2550,69	220,83	7958,47	320,28	38,58	0,80	4,06	6,98	56,64
s.d.	71689,59	745,93	441,66	2586,30	117,07	45,02	1,20	4,88	0,98	54,58
Sapalsado – <i>Crassostrea gigas</i>										
Média	415292,77	2301,21	96,82	8496,92	382,01	22,51	1,68	1,16	4,27	23,02
s.d.	120367,62	362,76	105,32	2053,61	111,60	32,67	2,47	2,03	2,36	27,66
Algarve - <i>Crassostrea angulata</i>										
Média	415596,78	1651,27	<0,06	6102,19	148,18	12,83	0,30	4,23	4,40	24,05
s.d.	47814,79	122,43	-	1566,82	0,06	7,60	2,40	2,18	1,51	24,11

Quadro 2. Caracterização química da concha da ostra colectada nos bancos naturais do Sado, Mira e Algarve - teores médios (mg/kg m.s.) dos elementos químicos detectados no pó da concha das ostras e limite de detecção (mg/L) de cada elemento químico analisado.

Data	Ca	Mg	Fe	Na	K	Mn	Cr	Pb	Ni	Zn
Lim detecção (mg/L)	0,015	0,003	0,06	0,013	0,041	0,039	0,05	0,1	0,063	0,013
Sado										
20-05-99	296450,87	3550,11	2203,72	6976,30	555,09	<0,039	3,76	2,93	4,10	129,84
16-06-99	376156,26	4293,79	1572,28	8538,98	630,94	<0,039	7,56	1,70	<0,063	155,09
31-08-99	313736,45	3217,35	2338,27	6303,78	610,79	51,01	6,58	<0,1	5,28	126,36
29-09-99	211333,69	2438,15	2118,82	5345,35	595,64	109,19	<0,05	<0,1	6,66	106,85
27-10-99	438353,29	3750,23	2531,58	6419,58	733,63	<0,039	<0,05	<0,1	7,83	138,49
21-03-00	281616,40	2344,99	1532,56	4773,87	482,61	113,78	2,53	4,33	0,87	122,08
06-04-00	211001,66	2677,87	2072,93	6332,01	807,76	113,54	8,30	1,80	5,43	184,24
03-07-00	313021,72	2184,58	2387,11	4414,40	598,74	117,33	4,13	8,29	6,63	207,24
27-09-00	591206,03	3116,96	1316,83	6713,82	466,20	<0,039	<0,05	<0,1	7,66	93,54
30-10-00	696700,44	2304,23	1278,85	5868,52	683,20	78,19	4,63	<0,1	5,36	95,65
21-03-02	383960,32	2450,55	>0,06	8316,94	269,73	<0,039	<0,05	<0,1	3,07	0,00
21-04-02	373943,97	3197,65	1883,00	7279,70	561,17	<0,039	<0,05	<0,1	5,70	100,84
Mira										
13-07-99	562938,88	2889,60	883,32	8220,83	236,27	<0,039	2,53	6,50	7,76	33,55
22-09-99	529372,86	2170,93	<0,06	7035,88	329,22	85,09	<0,05	<0,1	7,76	30,62
22-03-00	593466,24	1731,68	<0,06	5212,15	233,00	69,24	0,67	9,76	6,66	24,09
28-08-00	428446,04	3410,57	<0,06	11365,03	482,64	<0,039	<0,05	<0,1	5,73	138,30
Algarve										
11-07-01	415596,78	1651,27	<0,06	6102,19	148,18	12,83	0,30	4,23	4,40	24,05

Quadro 3. Caracterização química da concha da ostra (mg/kg m.s.) no ensaio de crescimento na Sapalsado, com indicação do limite de detecção (mg/L) de cada elemento químico analisado.

	Ca	Mg	Fe	Na	K	Mn	Cr	Pb	Ni	Zn
Lim detecção (mg/L)	0,015	0,003	0,06	0,013	0,041	0,039	0,05	0,1	0,063	0,013
Data										
11-11-03	503272,71	2412,40	208,36	9109,84	510,06	<0,039	<0,05	<0,1	3,23	0,00
02-12-03	498654,85	2809,99	225,33	11673,03	495,14	<0,039	<0,05	<0,1	6,46	31,65
13-01-04	415012,12	2350,02	<0,06	8758,73	373,20	<0,039	<0,05	<0,1	3,30	<0,013
10-02-04	415139,94	2287,32	157,25	9127,65	450,37	<0,039	<0,05	<0,1	1,10	8,73
11-03-04	605413,16	2728,19	183,63	10406,61	374,48	<0,039	<0,05	<0,1	8,03	20,63
15-04-04	352926,16	2131,81	<0,06	6718,08	409,74	74,54	3,18	0,38	2,43	9,66
20-05-04	298317,38	1744,86	<0,06	5773,99	200,11	38,61	3,93	4,40	3,40	28,78
14-06-04	233605,84	1945,08	<0,06	6407,46	242,97	66,90	6,30	4,50	6,23	84,67